



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**LİMONLARDA PESTİSİT KALINTI MİKTARLARININ GC-
MS/MS VE LC-MS/MS İLE BELİRLENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Şule ASLANTAŞ

Çorum - 2022

**LİMONLARDA PESTİSİT KALINTI MİKTARLARININ GC-MS/MS VE LC-
MS/MS İLE BELİRLENMESİ**

Şule ASLANTAŞ

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Bülent KABAK

Çorum 2022

Şule ASLANTAŞ tarafından hazırlanan “Limonlarda Pestisit Kalıntı Miktarlarının GC-MS/MS ve LC-MS/MS ile Belirlenmesi” adlı tez çalışması .../ .../ tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bülent KABAK

.....

Doç. Dr. Özgür GÖLGE

.....

Dr. Öğr. Üyesi Nihal GÜZEL

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../ .../ tarih ve sayılı kararı ile Şule ASLANTAŞ'ın Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Şule ASLANTAŞ



LİMONLARDA PESTİSİT KALINTI MİKTARLARININ GC-MS/MS VE LC-MS/MS İLE BELİRLENMESİ

Şule ASLANTAŞ

ORCID: 0000-0002-2392-7795

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2022

ÖZET

Limonlarda gıda güvenilirliğini etkileyen en önemli kimyasal tehlike pestisit kalıntılarıdır. Pestisitler, akut veya kronik etki gösterebilmekte olup, toksisite derecesine bağlı olarak çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu çalışmada, kabuklu limon ve bu limonlardan elde edilen limon suyu örneklerinde 356 adet pestisit kalıntısının izlemesi gerçekleştirilmiştir. Kasım 2020-Ocak 2021 tarihleri arasında Çorum ilinde çeşitli satış noktalarından satın alınan (500 g) 100 limon örneği ve bu limonlardan elde edilen limon suyu örneklerinde pestisitlerin ekstraksiyonu hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli (QuEChERS) ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Pestisitlerin tespitinde ise gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS/MS) ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) kullanılmıştır.

Analiz edilen 100 adet limon suyu örneğinin hiçbirinde ölçülebilir limitlerinin üzerinde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Buna karşın, analiz edilen 100 kabuklu limon örneğinin 43'ünde 16 farklı pestisit (9 fungusit, 6 insektisit ve 1 herbisit) tespit edilmiştir. Chlorpyrifos metil kabuklu limonlarda en sık rastlanılan (%17) kalıntıdır. Kabuklu limonlarda saptanan chlorpyrifos metil miktarları (0,013-0,098 mg kg⁻¹) Türk Gıda Kodeksi Maksimum Kalıntı Limitinin (MRL) üzerinde bulunmuştur. Limonlarda sıklıkla tespit edilen diğer kalıntılar ise metamitron (%10; 0,027-0,118 mg kg⁻¹), buprofezin (%9; 0,023-0,076 mg kg⁻¹) ve pyriproxyfen (%9; 0,021-0,102 mg kg⁻¹)'dir. En az bir adet pestisit kalıntısı tespit edilen 43 kabuklu limon örneğinden 25'i MRL değerlerinin üzerinde kalıntı içermektedir.

Anahtar Kelimeler: Limon, pestisit kalıntısı, QuEChERS, GC-MS/MS, LC-MS/MS

Bilim Kodu: 90808

DETERMINATION of PESTICIDE RESIDUES in LEMON by GC-MS/MS and LC-MS/MS

Sule ASLANTAS

ORCID: 0000-0002-2392-7795

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE EDUCATION INSTITUTE

Master of Science Thesis

January 2022

ABSTRACT

The most important chemical hazard affecting the food safety in lemons is pesticide residues. Pesticides can have acute or chronic effects and may cause various health problems, depending on the degree of toxicity. In this study, 356 pesticide residues were monitored in lemon fruits and lemon juice samples obtained from these lemons. Between November 2020-January 2021, a total of 100 lemon fruits (500 g) was purchased from different retail stores in Corum province. Pesticide residues in lemon fruits and lemon juice samples were extracted by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) method. The residues in lemons were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS/MS) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS).

While no pesticide residues above the measurable limits were found in any of the 100 samples of lemon juice, 16 different pesticides (nine fungicides, six insecticides and one herbicide) were detected in 43 of 100 lemon fruit samples. Chlorpyrifos methyl was the most common residue in lemons. The concentrations of chlorpyrifos methyl (0.013-0.098 mg kg⁻¹) detected in the samples was found above the Turkish Food Codex Maximum Residue Limit (MRL). Other residues frequently detected in lemons were metamidon (10%, 0.027-0.118 mg kg⁻¹), buprofezin (9%, 0.023-0.076 mg kg⁻¹) and pyriproxyfen (9%, 0.021-0.102 mg kg⁻¹). 25 out of 43 lemon fruit samples which contain at least one residue, had residues higher than MRL.

Keywords: Lemon, pesticide residue, QuEChERS, GC-MS/MS, LC-MS/MS

Science Code: 90808

TEŐEKKÖR

Tezimin planlanması ve yürütülmesi aşamalarında değerli bilgi ve deyimleri ile beni yönlendiren, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bülent KABAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca bana destek olan sevgili arkadaşlarım ve meslektaşlarım Eylem ODABAŐ ve Bilge DEVECİ'ye teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iiv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

1.1. Turunçgiller Hakkında Genel Bilgi	3
1.2. Limon Hakkında Genel Bilgi.....	4
1.2.1. Limonun besinsel bileşimi	5
1.2.2. Limon çeşitleri	6
1.2.3. Limon üretim, tüketim, ihracat ve ithalat değerleri	8
1.2.4. Limon zararlıları ve limonda görülen hastalıklar	10
1.2.5. Limonda görülen bazı hastalıklar	11
1.3. Pestisitler	13
1.3.1. Pestisitlerin sınıflandırılması	14
1.3.2. Pestisitlerin çevre ve insan sağlığına etkileri	15
1.3.3. Pestisit kullanım miktarları.....	18

1.3.4. Pestisit analizlerinde kullanılan yöntemler.....	22
1.4. Turunçgillerde Pestisit Varlığı Konusundan Yapılan Çalışmalar	24

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal.....	27
2.1.1. Limon.....	27
2.1.2. Kimyasal maddeler	27
2.2. Yöntem.....	27
2.2.1. Ekstraksiyon.....	27
2.2.2. Pestisitlerin seçimi.....	28
2.2.3. LC-MS/MS analizi	35
2.2.4. GS-MS/MS analizi	36

3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKÇA.....	48

TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1.1. Limonun besin içeriği.....	6
Tablo 1.2. Dünya limon üretimi verileri	8
Tablo 1.3. Türkiye limon üretimi verileri.....	9
Tablo 1.4. Limonlarda görülen başlıca hastalıklar ve etmenleri	11
Tablo 1.5. Kimyasal yapılarına göre pestisit grupları	14
Tablo 1.6. Etki ettikleri zararlı organizmaya göre pestisitlerin sınıflandırılması	15
Tablo 1.7. Pestisitlerin tehlike derecelerine göre sınıflandırılması	17
Tablo 1.8. 2019 yılı dünya pestisit kullanımı.....	19
Tablo 1.9. 2016-2020 yıllarında Türkiye’de pestisit kullanım miktarları	19
Tablo 2.1. Limonlarda izlemesi yapılan pestisitler ve LOQ değerleri.....	29
Tablo 2.2. LC çalışma koşulları	35
Tablo 2.3. LC gradient programı	36
Tablo 2.4. MS çalışma koşulları.	36
Tablo 2.5. GC çalışma koşulları.....	36
Tablo 2.6. Fırın sıcaklık koşulları.....	37
Tablo 2.7. MS çalışma koşulları	37
Tablo 3.1. Limon örneklerinde saptanan pestisitler ve miktarları.....	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Dünya turunçgil üretimi.....	3
Şekil 1.2. Türkiye turunçgil üretimi.....	4
Şekil 1.3. Dünya limon ihracatı verileri.....	10
Şekil1.4. Dünya limon ithalatı verileri.....	10
Şekil 1.5. Pestisitlerin sınıflandırılması.....	14
Şekil 1.6. Dünyada kullanılan pestisit çeşitleri	20
Şekil 1.7. 2020-2021 yıllarında çeşitli ülkelerden AB'ye ihraç edilen ürünlerle ilgili RASFF bildirim oranları	21
Şekil 1.8. 2020-2021 yılları pestisit kalıntıları kaynaklı bildirimler	22
Şekil 3.1. Kabuklu limonlarda tespit edilen pestisit kalıntı sayıları.....	39

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Limon ve limon ağacı görüntüsü	5



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_2H_3N	Asetonitril
$C_2H_3NaO_2$	Sodyum asetat
$C_6H_5Na_3O_7$	Sodyum sitrat
CH_2O_2	Formik asit
CH_3COOH	Asetik asit
CH_3OH	Metanol
g	Gram
kg	Kilogram
l	Litre
mg	Miligram
$MgSO_4$	Magnezyum sülfat
ml	Mililitre
v.a.	Vücut ağırlığı

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
AB MRL	Avrupa Birliği Maksimum Kalıntı Limiti
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ADI	Kabul edilebilir günlük alım
ARfD	Akut referans doz
DDT	Dikloro difenil trikloroethan
DNT	Gelişimsel nörotoksisite
EC	Avrupa Komisyonu
ECD	Elektron yakalama dedektörü

EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FAOSTAT	Gıda ve Tarım Örgütü Kurumsal İstatistik Veritabanı
GC-MS/MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
LC-MS/MS	Sıvı kromatografisi-Kütle spektrometresi
LC ₅₀	Ortalama öldürücü konsantrasyon
LD ₅₀	Ortalama öldürücü doz
LOD	Tespit limiti
LOQ	Ölçüm limiti
LC/Q-TOF/MS	Sıvı kromatografisi-uçuş zamanlı kütle spektrometresi
MRL	Maximum residue limit (Maksimum kalıntı limiti)
MS	Kütle spektrometresi
NOAEL	İstenmeyen Etki Gözlenmeyen Değer
PPR	Bitki koruma ürünleri ve kalıntıları
PSA	Primary-secondary amine
RASFF	Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemi
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
SRM	Tekli kalıntı metodu
QuEChERS	Hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli
QuPPE	Hızlı polar pestisit
TAGEM	Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TGK MRL	Türk Gıda Kodeksi Maksimum Kalıntı Limiti
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
USDA	Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı

GİRİŞ

Turunçgiller arasında önemli bir yere sahip olan limon (*Citrus limon*), ülkemizde Akdeniz ve Ege Bölgeleri'nde yaygın olarak yetiştirilmektedir. Limon, karbonhidrat (%9), diyet lif, C vitamini ve çeşitli mineraller (potasyum, kalsiyum magnezyum vb.) bakımından oldukça zengindir. Dünyada yıllık 20 milyon tonun üzerinde limon üretilmektedir. Hindistan %17,4'lük pay ile dünya limon üretiminde başı çekerken, bunu sırasıyla Meksika (%13,5) ve Çin (%13,3) izlemektedir. Ülkemizde ise yıllık 950.000 ton civarında limon üretimi söz konusu olup, bu üretim miktarı dünya limon üretim oranının % 4,7'si civarındadır. Ülkemizde limon üretiminde başı çeken iller ise Mersin, Adana, Muğla, Hatay ve Antalya'dır.

Kış aylarında yapraklarını dökmeyen ve yıl boyunca büyümeyi sürdüren bir özelliğe sahip olan limon ağacı, meyve yetiştirme süreci boyunca çok çeşitli zararlıların (yaprak bitleri, karakoşnil, limon çiçek güvesi vb.) etkisiyle randıman kaybı, meyve içinin boşaltılması, meyvelerin ve ağaçların küçük kalması ve ileri safhada fidan ve ağaçların kuruması gibi hastalıklara maruz kalabilmektedir. Bununla birlikte, limonlar hasat öncesi veya hasat sonrası depolama aşamasında çeşitli küf ve diğer zararlıların istilasına uğrayabilmektedir. Bu aşamada, herhangi bir şekilde kabuk kısmı hasar görmüş limonlar küf istilası açısından risk altında kalmaktadır.

Üretimde risk oluşturan zararlıların ve hastalıkların önlenmesinde koruyucu tedbir alınması zorunlu hale gelmiştir. Bu nedenle, ülkemizde ve dünyada bitki ıslahı çalışmaları ve pestisit gibi organik kimyasalların kullanımı teşvik edilmiştir. Tarımsal üretimde pestisit kullanımının kalite ve verimde önemli ölçüde artış sağladığı, ancak fazla miktarda kullanıldığında veya kullanım talimatına uyulmadığında üretici ve tüketicilerde sağlık problemlerine ve çevre kirliliği gibi olumsuzluklara neden olduğu bilinmektedir. Ruhsatlı tarım ilaçlarının uygulanmasıyla ilgili detaylı kullanım talimatı bulunmasına rağmen, üreticilerin büyük çoğunluğunun bu bilgiler doğrultusunda hareket etmediği görülmektedir. Bunun bir sonucu olarak da son yıllarda turunçgiller başta olmak üzere ihraç ettiğimiz meyve-sebze ürünlerimiz (yeşilbiber, asma yaprağı, domates vb.) kalıntı problemleri dolayısıyla gümrüklerden geri dönebilmekte, dolayısıyla ülke itibarı ve ekonomi olumsuz etkilenmektedir. Bu durum ayrıca, ülkemizde yaşayan insanların güvenilir gıdaya ulaşmalarını da engellemektedir. Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemi'nin (Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF) son iki yıllık (2020-2021) verileri incelendiğinde; pestisit kalıntısı ile ilgili Türkiye orijinli toplam 477 adet meyve-sebze bildiriminin 48'inin (%10) limon kaynaklı olduğu görülmektedir.

Pestisit kalıntılarının önem arz etmesi nedeniyle uluslararası kuruluşlar ve gelişmiş/gelişmekte olan ülkeler gıda ürünlerinde pestisit kalıntısı ve miktarları için maksimum kalıntı limitleri (Maximum Residue Limit, MRL) belirlemişlerdir. Ülkemizde de pestisit kalıntıları ile ilgili düzenlemeler Türk Gıda Kodeksi (TGK) Pestisitlerin Maksimum

Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne göre belirlenmiş olup, Avrupa Birliği (AB) ile uyum sürecine bağlı olarak zaman içerisinde güncellenmektedir.

Pestisitler, insanlarda akut veya tekrarlayan düşük seviyeli maruziyet sonrası kronik toksik etkide bulunabilmekte ve bunun sonucunda basit alerjik reaksiyonlardan başlayarak nörolojik hasar, akciğer hastalıkları, karaciğer ve böbrek nefrozları, kanser ve hatta ölüme neden olabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), yılda en az 3 milyon pestisit kaynaklı zehirlenme vakası ve buna bağlı olarak yaklaşık 220.000 ölüm olayı yaşandığını vurgulamıştır. Bu nedenle tarımsal ürünlerde pestisit kalıntıları ile ilgili detaylı çalışmaların yapılması ve konuyla ilgili farkındalığın artırılması gerekli olup pestisitlerin kalıntı düzeylerinin tespiti ve takibiyle ilgili uygulamalar son derece önem arz etmektedir.

Yaş meyve sebze ürünlerinde pestisit varlığı ve/veya miktarı ile ilgili dünyanın çeşitli ülkelerinde yapılmış çok sayıda çalışma bulunurken, ülkemizde yetiştirilen yaş meyve sebzelerde ve özellikle limonda sınırlı veri bulunmaktadır. Buradan yola çıkarak bu çalışmanın amacı, tüketime sunulan limonlarda pestisit kalıntılarının belirlenmesi ve kalıntı miktarlarının TGK ve AB MRL değerleri ile karşılaştırılmasıdır. Bu amaçla, Kasım 2020-Ocak 2021 tarihleri arasında Çorum ilinde farklı manav, market ve semt pazarlarından yaklaşık 500'er g olarak satın alınan 100 kabuklu limon örneği ve bu limonlardan elde edilen limon suyu örneklerinde (n=100) 356 adet pestisit kalıntısının izlemesi gerçekleştirilmiştir. Pestisit analizinde hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli (QuEChERS) ekstraksiyonu takiben gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS/MS) ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) yöntemleri kullanılmıştır.

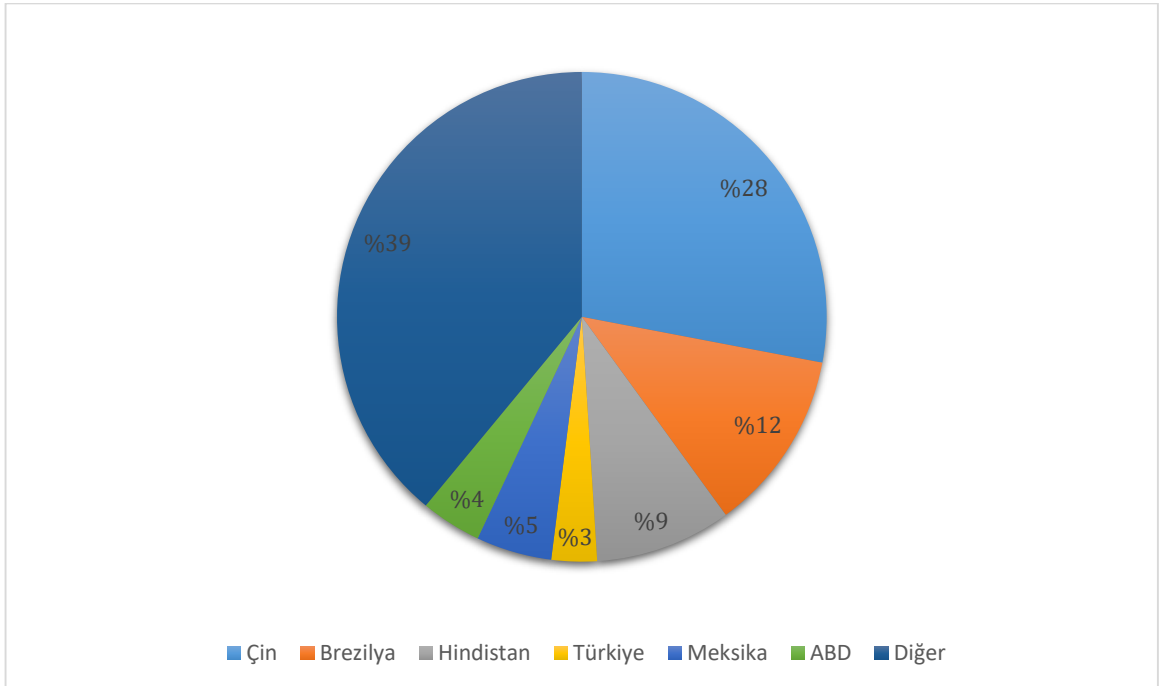
1. BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

1.1. Turunçgiller Hakkında Genel Bilgi

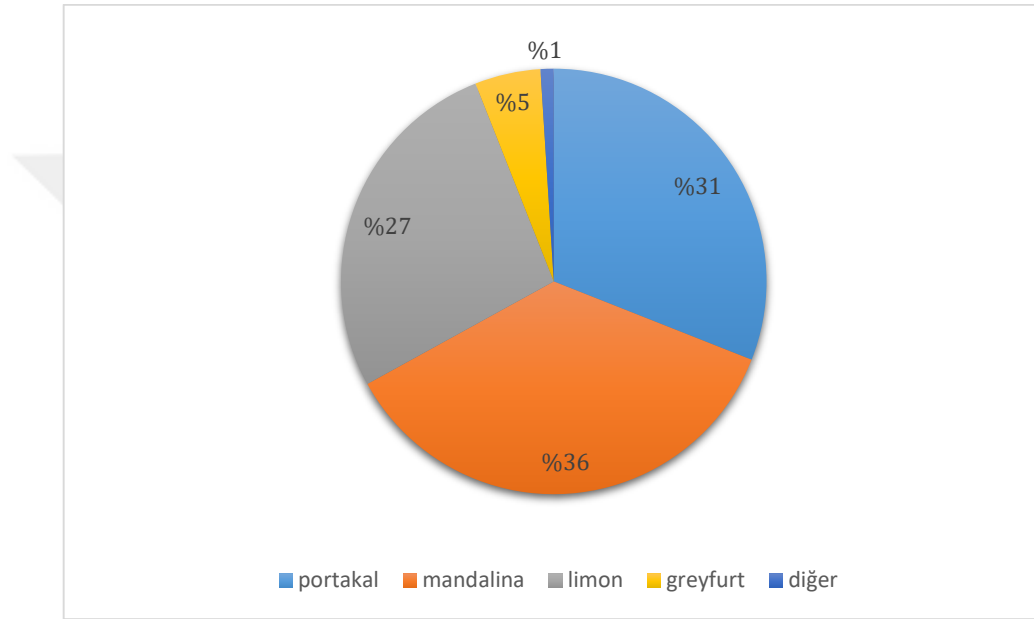
Turunçgiller, dünyada yetiştiriciliği en fazla yapılan, üretimi her geçen yıl artış gösteren, içerdiği C vitamini, mineraller, antioksidanlar ve diyet lif nedeniyle sağlık açısından önemli bir meyve grubudur. Turunçgiller limon, portakal, mandalina ve greyfurt gibi ekonomik değeri yüksek olan meyveleri içine alan bir topluluk olup, *Rutaceae* familyasının *Aurantioideae* alt familyasında *Citrus* cinsine aittir. Çok yıllık büyüme alışkanlığına sahip olan turunçgil ağacının ömrü 50 yıl civarındadır. Anavatanı Güneydoğu Asya'nın tropik ve yarı tropik bölgeleri olarak bilinmekte olan turunçgil, ekvatorun 40° kuzey ve güney enlemleri arasında yer alan 140'ın üzerinde ülkede yetiştirilmektedir (BATEM, 2020a).

Turunçgiller, yıllık yaklaşık 158 milyon ton ile dünyada en fazla üretimi yapılan meyve grubudur. Dünya turunçgil üretim verileri Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Çin 44 milyon ton üretim ile (dünya üretiminin yaklaşık %28'i) turunçgil üretiminde ilk sırada olup, bunu sırasıyla Brezilya (19,7 milyon ton) ve Hindistan (14 milyon ton) takip etmektedir. Türkiye 2019 yılında yaklaşık 4,3 milyon ton üretim ile (dünya üretiminin %2,72'si) turunçgil üreticisi ülkeler arasında 7. sırada yer almaktadır (FAOSTAT, 2021). Turunçgil yetiştiriciliği ülkemizde çoğunlukla Akdeniz Bölgesi'nde yapılmakta olup, bunu sırasıyla Ege ve Karadeniz Bölgesi takip etmektedir.



Şekil 1.1. Dünya turunçgil üretimi

Turunçgil çeşitleri içerisinde portakal, yaklaşık 80 milyon ton üretim ile dünyada üretimi en fazla yapılan çeşit olup, bu üretim miktarı toplam turunçgil üretiminin %49,8'ine tekabül etmektedir. Bunu sırasıyla mandalina (%22,4), limon (%12,7), greyfurt (%5,9) ve diğer turunçgil türleri takip etmektedir. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) bitkisel üretim istatistiklerine göre; 2020 yılında turunçgil üretimi Türkiye'de 4,4 milyon ton olarak gerçekleşirken, dünya üretiminin aksine mandalina %36 üretim payı ile başı çekmekte, portakal ise %30,3 pay ile ikinci sırada yer almaktadır (Şekil 1.2). Benzer şekilde, dünya üretiminin aksine %27'lik üretim payı ile limon üretimi de turunçgiller içerisinde önemli bir yer tutmaktadır (TÜİK, 2021a).



Şekil 1.2. Türkiye turunçgil üretimi

1.2. Limon Hakkında Genel Bilgi

Turunçgiller arasında önemli bir yere sahip olan limonun, (*Citrus limon*) turunç (*C. aurantium*) x ağaç kavunu (*C. medica*) melezi olduğu belirtilmektedir (Klimek-Szczykutowicz ve ark., 2020). Ülkemizde Akdeniz Bölgesi'nde ve Ege Bölgesi'nde yaygın olarak bulunan limon ağaçları (Resim 1.1) kış aylarında yapraklarını dökmeyen ve yıl boyunca büyümeyi sürdüren bir özelliğe sahiptir (Topal ve ark., 2011). Limon ağaçlarının kökleri yüksek oranda oksijene ihtiyaç duymakta olup, geniş bir pH aralığına sahip, verimli, iyi drene edilmiş, nemli topraklarda ve güneşli yerlerde yetişmektedir (Klimek-Szczykutowicz ve ark., 2020). Topraktaki kireç miktarı yetiştiricilikte çok önemlidir. Kireç oranının %5'in üzerinde olması fosfat ve demir kaynaklarının alınımı önemli ölçüde etkilemektedir.



Resim 1.1. Limon ve limon ağacı görüntüsü

Limon ağaçlarının gelişimi ve meyve özellikleri sıcaklık, don, nem ve gün uzunluğu gibi iklim faktörlerinden etkilenmektedir. Düşük sıcaklıklar limonlarda verimliliği ve meyve kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Zararın boyutu don olayının süresine, donun hangi dönemde olduğuna da bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Diğer yandan, limon turuncgiller içinde yüksek sıcaklıklara en duyarlı tür olup, gelişme ve büyüme 30°C üzerindeki sıcaklıklarda yavaşlamakta, 40°C civarlarında ise tamamen durma noktasına gelmektedir. Havanın nem oranı da gelişim ve kaliteyi önemli ölçüde etkilemektedir. Nispi nemin düşük olması limon meyvesi kabuklarında kabalaşmaya neden olurken, bu değer yüksek olması özellikle küf kaynaklı hastalıkların oluşum riskini artırıcı rol oynamaktadır. Nispi nemin %60-70 civarında olması verim ve kaliteyi olumlu yönde etkilemektedir (BATEM, 2020b).

1.2.1. Limonun besinsel bileşimi

Limon; karbonhidrat, lif, vitamin ve mineral madde açısından zengin bir besin kaynağı olup, besinsel bileşimi Tablo 1.1'de verilmiştir. Limonun sağlık üzerindeki olumlu etkisi daha çok içerdiği mineral maddelerle ilgilidir. Kalsiyum ve potasyum açısından zengin olan limonun yüksek kan basıncını düşürmede yararlı olabileceği belirtilmiştir. Limon kabuğunda önemli düzeyde bulunan demir ve magnezyum ise biyolojik sistemlerde önemli rol oynayan ve beslenme için elzem olan mineral maddelerdendir (Janati ve ark., 2012).

Tablo 1.1. Limonun besin içeriği (USDA, 2020)

Besin içeriği	100 g
Enerji	28 kcal
Karbonhidrat	9 g
Lif	2,8 g
Protein	1,1 g
Yağ	0,3 g
Su	89 g
Vitaminler	
C Vitamini	53 mg
B6 Vitamini	0,08 mg
Mineraller	
Potasyum	138 mg
Kalsiyum	26 mg
Magnezyum	8 mg
Sodyum	2 mg
Demir	0,6 mg

Bunlara ek olarak limon, C vitamini içeriği sayesinde hastalıklara karşı vücut direncini artırıcı ve bağışıklık sistemini güçlendirici etkilerde bulunmaktadır. Bağışıklık sisteminin güçlenmesi kişiyi enfeksiyonlara, anemi ve astıma karşı koruyucu etki göstermektedir. Limon, pektinden oluşan lif yapısı sayesinde toksik maddelerin etkilerini azaltıcı, iltihap ve böbrek taşı oluşumunu engelleyici rol oynamaktadır. Ayrıca, limon kabuğu yüksek antioksidan kapasitesine sahip flavonoidleri içermektedir (Del Río ve ark., 2004).

1.2.2. Limon çeşitleri

Limon çeşitleri; ekşi limonlar, tatlı limonlar (*Dorshapo*) ve limon benzerleri (*Kaba Limon*, *Ponderosa*) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Ticari olarak yetiştirilen limonlar ekşi limonlar grubundandır. *Eureka*, *Kütdiken*, *Lizbon*, *Interdonato*, *Lamas*, *İtalyan Memeli* ve *Molla Mehmet* ekşi limonlar grubunda yer alan başlıca limon çeşitleridir.

Eureka: Kaliforniya orijinli olan *Eureka*; İspanya, Güney Afrika, Avustralya, Arjantin ve İsrail’de yaygın olarak yetiştirilen bir limon türü ve grubu olup, ülkemizde özellikle Akdeniz Bölgesi’nde yetiştirilmektedir. Akdeniz Havzasının kıyı kesimlerinde yetiştirilen *Eureka*’nın meyve kalitesinin çok daha yüksek olduğu bilinmektedir.

Eureka, sezon boyunca çiçek açan yüksek verimli bir tür olup, hasat periyodu kış sonundan yazı kadar devam etmektedir. Soğuğa ve uçkurutana karşı hassas olan bu türün meyveleri 5-10 çekirdek içermekte olup, uzun süre depolamaya uygun, genellikle salkım şeklinde, pürüzsüz, bol sulu ve asit oranı yüksektir.

Kütdiken: Türkiye'de üretimi ve depolaması en fazla yapılan limon çeşidi olan *Kütdiken*, düzenli meyve veren, üstün meyve kalitesine sahip, verimi yüksek bir türdür. Meyve kalitesinin üstün özelliklere sahip olması ihracat payını artırmaktadır. Ülkemizde özellikle Mersin ve Hatay illerinde yetiştiriciliği yapılan *Kütdiken*, Nevşehir ilinde, hasattan sonra bir süre Peribacaları mağaralarında muhafaza edildiği için, bu bölgede "*yatak limonu*" olarak da bilinmektedir. Meyve etine sıkı bir şekilde bağlı olan meyve kabuğu, açık yeşil ve limon sarısı renge olup parlak görünümlüdür. Bu türün meyveleri, elips şeklinde, düzgün bir yapıda, çekirdekli, bol sulu ve yüksek asitlidir (BATEM, 2020b).

Lizbon: Portekiz orijinli olup Kaliforniya ve Arizona eyaletleri, Avustralya, Uruguay ve Arjantin'de yetiştiriciliği yaygın olarak yapılan bir türdür. Dünyanın her yerindeki satış noktalarında bulunabilen limon çeşitlerinden biri olan *Lizbon*, *Eureka* gibi hem bir çeşit, hem de bir grubu nitelendirmekte olup, uçkurutana ve soğuklara karşı *Eureka*'ya göre daha dayanıklıdır. *Lizbon*'un en belirgin özelliği meme başının yana yatık olmasıdır. Meyve kabuğu düzgün, parlak ve açık yeşil renge sahiptir. Çekirdek sayısı az olan meyvenin etli kısmı ise yeşilimsi sarı renktedir (BATEM, 2020b).

Interdonato: Orta kalın kabuklu oval bir şekle sahip olan *Interdonato*, verimi %25'ten az olmayan erkenci ve az çekirdekli bir meyvedir. Olgunlaşmanın başlangıcında mat yeşil renge sahip iken olgunlaşmanın ilerlemesiyle rengi sarıya dönmektedir (Salvo ve ark., 2016).

Mayer: Limon-portakal veya limon-mandalina melezi olan *Mayer* çeşidi 1900'lü yılların başlarında Çin'de ortaya çıkmıştır. Dona karşı diğer limon çeşitlerine nazaran daha dayanıklı bir tür olan *Mayer*, dikildikten 1 yıl sonra meyve vermeye başlamakta ve yılın her mevsiminde meyve vermektedir. Bol güneşli ve gece gündüz arasındaki sıcaklık farkının fazla olmadığı iklimlerde yetişmektedir. Meyveleri büyük, yuvarlak ve küçük bir memeye sahiptir. Meyve kabuğu pürüzsüz, sarı portakal renkli ve ince olmakla birlikte limona özgü kabuk yağı aroması içermemektedir. Meyvenin etli kısmı koyu sarı, sulu ve gevrek olup, asit içeriği diğer limonlara göre çok düşüktür. Erken dönemde hasat edildiğinde ekşi olmasına karşın daha sonraları bu ekşilik kaybolmaktadır (Alireza ve ark., 2013).

Lamas: Türkiye'de özellikle Mersin yöresinde yetiştirilen bir limon çeşidi olup uzun boylu bir ağaca sahiptir. Dal sistemi dikenli ve oldukça sık olan ağaç, yüksek kaliteli ve çok verimli olup, 130-150 kg kadar meyve verebilmektedir. Ekolojik koşullar açısından çok seçici olduğundan yaygın olarak yetiştirilmemektedir. Bu çeşit uçkurutana karşı hassastır. Depolamaya elverişli olup uygun koşullarda dokuz ay süreyle depolanabilmektedir. Meyvesi orta büyüklükte, silindirik, boyun halkalı ve belirgin memelidir. Meyve kabuğu sarı renkli, düzgün ve parlaktır, etli kısım ise bol sulu, ekşi ve çok az sayıda çekirdeğe sahiptir (BATEM, 2020b).

İtalyan Memeli: Orijini hakkında kesin bir kayda rastlanılmamakla beraber İtalyan orijinli olduğu kabul edilmektedir. Ülkemizde Doğu Akdeniz Bölgesi'nde "*İtalyan Memeli*", Batı Akdeniz Bölgesi'nde "*Demre Dikensiz*" veya "*Kara Limon*" olarak adlandırılmaktadır.

Türkiye’de en çok üretilen çeşitlerden biri olan *İtalyan Memeli*’nin ağaçları uçkurutana karşı dirençli olup çok verimli bir türdür. Her yıl düzenli olarak meyve veren ağacın verimi 150-200 kg kadar olmaktadır. Şekil olarak topaca benzeyen meyve kısa, sivri ve belirgin bir memeye sahip olup, kabuğu sarı renkte ve orta kalınlıktadır (BATEM, 2020b).

Molla Mehmet: Kökeni üzerinde kesin bir bilgi bulunmayan *Molla Mehmet*, uçkurutan hastalığına karşı dirençli, yüksek verimli ve düzenli ürün veren bir türdür. Meyvesi sarı renkli olup sap tarafında belirgin bir boyun bulunmaktadır. Meyve memesi, küt ve kaba bir yapıya sahiptir. Meyve kabuğu girintili çıkıntılı ve orta kalınlıktadır. Ülkemizde Mersin ve çevresinde yaygın olarak yetiştirilmektedir (BATEM, 2020b).

Limonun tür ve çeşit dağılımının bölgelere göre kimlik kazandığı ve her bölgenin kendi çeşitleriyle özdeşleştiği görülmektedir. Türkiye’de limon yetiştiriciliği, iklim ve toprak özellikleri nedeniyle daha çok Akdeniz Bölgesi’nde yapılmaktadır. Dünyanın en kaliteli limonu olarak gösterilen *Küt diken*, yüksek kaliteli ve muhafazaya elverişli *İtalyan Memeli*, en eski ve ünlü Türk limon çeşidi olan *Lamas* ve en yüksek verime sahip olan *Molla Mehmet* limonları bu bölgede yetiştirilmektedir. Batı Akdeniz Bölgesi’nde ve Ege Bölgesi’nin güneyinde ise ihracatta önemli bir paya sahip olan *Interdonato* çeşidinin üretimi yaygın olarak gerçekleştirilmektedir (Uçan ve ark., 2014).

1.2.3. Limon üretim, tüketim, ihracat ve ithalat değerleri

2015-2019 yılları arasında dünya limon üretiminde ilk 10 sırada yer alan ülkeler ve üretim miktarları Tablo 1.2’de sunulmuştur.

Tablo 1.2. Dünya limon üretimi verileri (bin ton) (FAOSTAT, 2021)

Ülke	Üretim sezonu				
	2015	2016	2017	2018	2019
Hindistan	2.950	2.438	2.364	3.148	3.482
Meksika	2.343	2.430	2.528	2.548	2.702
Çin	2.196	2.559	2.290	2.483	2.666
Arjantin	1.561	1.678	1.676	1.989	1.905
Brezilya	1.180	1.235	1.294	1.502	1.511
Türkiye	751	851	1.007	1.100	950
İspanya	886	956	926	1.087	885
ABD	820	820	800	806	876
Güney Afrika	353	324	446	474	511
İran	512	468	466	469	471
Dünya üretimi	17.064	17.219	17.665	19.582	20.050

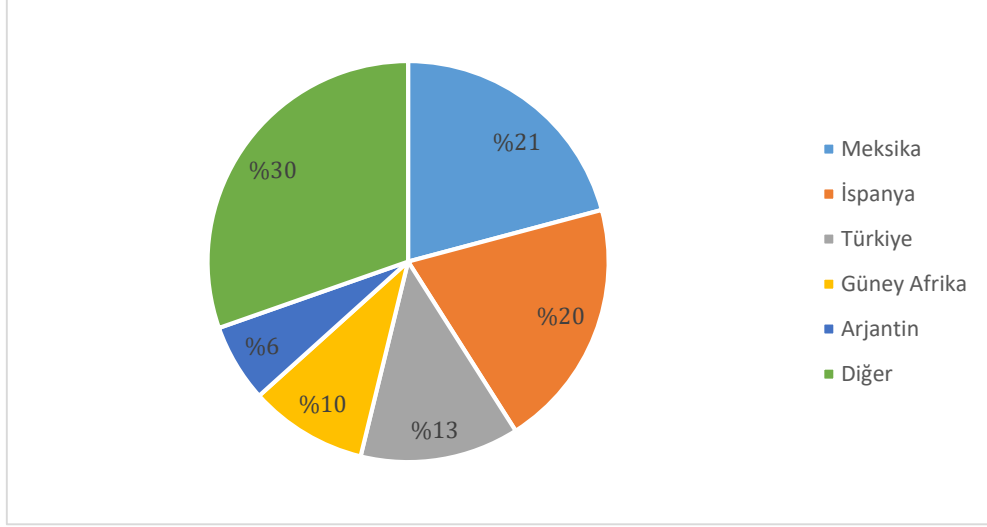
Tablo 1.2'nin incelenmesiyle de görülebileceği gibi 2019 yılı verilerine göre Hindistan 3.482.000 ton üretim (dünya üretimin %17,4'ü) ile başı çekerken bunu sırasıyla; Meksika (%13,5), Çin (%13,3), Arjantin (%9,5) ve Brezilya (%7,5) izlemektedir. Türkiye, 950 bin ton (dünya üretiminin %4,7'si) limon üretimi ile dünyada 6. sırada yer almaktadır. Türkiye limon üretimi 2015-2018 yılları arasında sürekli bir artış eğilimi göstermiştir. 2019 yılında Türkiye'de limon üretiminde bir önceki yıla göre 150 bin ton azalış gözlemlenirken, 2020 yılı limon üretim miktarı yaklaşık 1,2 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (TÜİK, 2021a).

Ülkemizde limon üretiminin yapıldığı başlıca iller, limon ağacı sayısı, üretim yapılan alan ve üretim miktarları Tablo 1.3'te verilmiştir. Limon üretiminde Doğu Akdeniz Bölgesi, 426.338 dekar toplu meyvelik alanı ve 1.059.716 ton üretim miktarı ile başı çekmekte olup, bu üretim miktarı Türkiye üretiminin yaklaşık %83,2'sini oluşturmaktadır. Limon üretiminde Mersin ili 701.747 ton ile ilk sırada yer alırken bunu sırasıyla Adana (288.450 ton), Muğla (80.239 ton) Hatay (69.519 ton), ve Antalya (43.915 ton) illeri izlemektedir.

Tablo 1.3. Türkiye limon üretimi verileri (UTK, 2021)

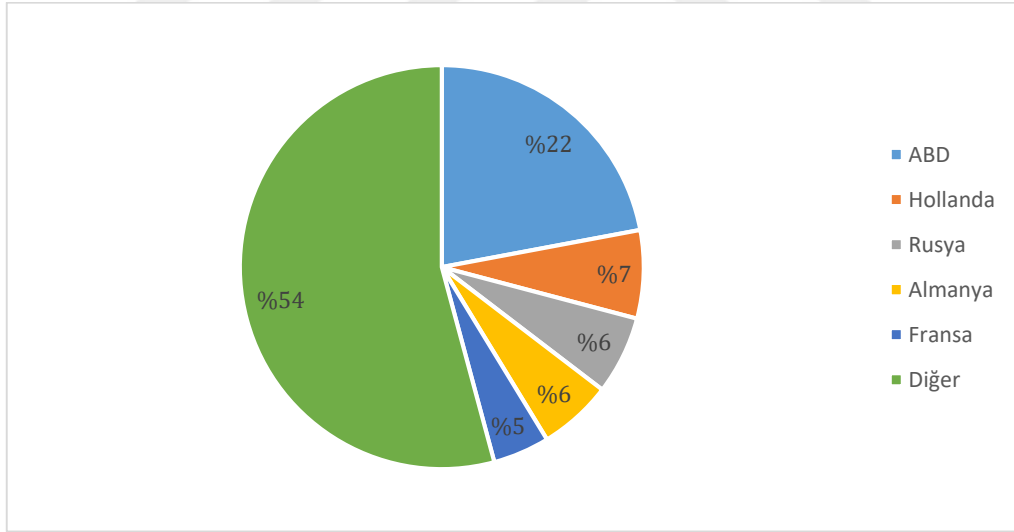
İller	Meyve veren yaşta ağaç sayısı (adet)	Meyve vermeyen yaşta ağaç sayısı	Toplu meyveliklerin alanı (dekar)	Üretim miktarı (ton)
Mersin	5.369.626	1.165.728	208.910	701.747
Adana	3.613.796	2.678.303	187.590	288.450
Muğla	789.215	63.067	28.232	80.239
Hatay	846.125	410.425	29.838	69.519
Antalya	421.673	48.838	13.508	43.915
Diğer	98.688	24.802	1.274	4.647
Toplam	11.139.123	4.391.163	469.352	1.188.517

Dünya limon ihracatında önde gelen ülkeler ve ihracat payları Şekil 1.3'te özetlenmiştir. 2019 yılında dünyada 1,9 milyon ton limon ihracatı yapılmış olup, ihracatta %39'luk pay ile Meksika, ve %21'lik pay ile Güney Afrika ilk iki sırada yer almaktadır. Türkiye limon üretiminde 6. sırada yer almasına karşın ihracatta 3. sırada bulunmaktadır. 2019 yılında Türkiye'nin ihraç ettiği limon miktarı 471.211 ton (dünya ihracatının %12,8)'dur (FAOSTAT, 2021). Bu ihracat miktarı Türkiye üretiminin yaklaşık %50'sine tekabül etmektedir.



Şekil 1.3. Dünya limon ihracatı verileri

Limon ithalatında ise Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Hollanda, Rusya ve Almanya önde gelen ülkeler arasında yer almaktadır (Şekil 1.4) (FAOSTAT, 2021).



Şekil 1.4. Dünya limon ithalatı verileri

1.2.4. Limon zararlıları ve limonda görülen hastalıklar

Limon yetiştiriciliğinde çok sayıda zararlı, ağaca veya meyveye zarar vererek hastalıkların oluşmasına, dolayısıyla randıman kaybına sebep olabilmektedir. Limonda yaygın olarak görülen zararlılar ve bu zararlıların neden olduğu hastalıklar (Palou, 2009) aşağıda özetlenmiştir:

Yaprak bitleri: Siyah turunçgil yaprak biti (Toxoptera aurantii) ve kahverengi turunçgil yaprak biti (Toxoptera citricida) yaprakları ve dalları yapışkan bir maddeyle kaplayarak bitkinin fotosentezini olumsuz etkilemekte ve isli küf oluşumuna neden olmaktadır. Bunun sonucunda ağaçlar bodur kalmakta ve yapraklar erken solmaktadır.

Turunçgil yaprak galeri güvesi: Hastalık etmeni *Phyllocnistis citrella*'dır. Bu güve, bitkinin yapraklarını ince, helezonik yollar açarak istila etmekte, yapraklarda kıvrılma ve kurumaya neden olmaktadır. Bu zararlarından dolayı özellikle fidan gelişiminde önemli bir sorun oluşturmaktadır.

Karakoşnil: Hastalık etmeni *Saissetia oleae* olup, larvalar yaprakları yapışkan bir maddeyle kaplayarak isli küf oluşumuna neden olmaktadır. Buna bağlı olarak, ağaç gücünde azalma, yapraklarda veya dallarda siyah, kahverengi, gri ve yassı pulların oluşması görülebilmektedir. Hastalık etmeni olan larvalar yaprak veya meyve dökülmesine de neden olabilmektedir.

Limon çiçek güvesi: Hastalık etmeni *Prays citri*'dir. Beslendiği çiçeklerde erkek ve dişi organı yemesi sebebiyle meyve oluşumuna engel olmaktadır. Zarar oranı; ekolojik koşullara, zararlının yoğunluğuna ve limonun çeşidine bağlı olmakla birlikte, uzun süre çiçek açan çeşitlerde daha çok zarar görülmektedir.

Sahip oldukları düşük pH değerleri nedeniyle limonların hasat sonrası hastalıklarında, filamentli küfler birincil derecede rol oynamaktadır. Hastalığa neden olan bitki patojenleri genellikle bahçelerde hasat öncesi bitki büyüme aşamasında meyveyi enfekte etmekte ve hasattan sonra da gelişmeye devam etmektedir. Tablo 1.4'te limonlarda görülen küf kaynaklı başlıca hastalıklar ve hastalık etmenleri (Cerioni ve ark., 2013) özetlenmiştir.

Tablo 1.4. Limonlarda görülen başlıca hastalıklar ve etmenleri

Hastalık	Hastalık etmeni
Uçkurutan	<i>Phoma tracheiphila</i>
Yeşil küf	<i>Penicillium digitatum</i>
Mavi küf	<i>Penicillium italicum</i>
<i>Diplodia</i> gövde ucu çürüklüğü	<i>Diplodia natalensis</i>
<i>Phomopsis</i> gövde ucu çürüklüğü	<i>Phomopsis citri</i>
Kahverengi çürüklüğü	<i>Phytophthora citrophthora</i> <i>Phytophthora parasitica</i>
Kök ucu çürüklüğü	<i>Alternaria citri</i> <i>Alternaria alternata</i>

1.2.5. Limonda görülen bazı hastalıklar

Uçkurutan: Hastalık etmeni olan *Phoma tracheiphila* ağaçlara hava yoluyla bulaşan ve ksilem kısmında (odun dokusu) gelişen bir küftür. Gelişme sıcaklıkları 3-30°C arasında değişmekle birlikte optimum gelişme sıcaklığı 18-20°C'dir. Hastalığın spor keseleri tek yıllık sürgünlerde

oluşmakta ve bu keselerden çıkan sporlar yağmur ve rüzgârın etkisiyle ağaçtan ağaca yayılmaktadır. Hastalığın tipik özelliği hastalığın bulaştığı dallardaki yaprak ayalarının dökülmesi ve yaprak saplarının dal üzerinde kalmasıdır.

Kök ucu çürüklüğü: Hastalığa *Alternaria citri* ve *Alternaria alternata* küfünün neden olduğu bilinmektedir. Küfler meyvenin kök ucunda pasif bir enfeksiyon olarak başlamakta ve yavaş yavaş meyve yüzeyinde ilerleyerek meyvenin içinde siyah renkli bir çekirdek gelişimine neden olmaktadır.

Kahverengi çürüklük: Hastalığa *Phytophthora citrophthora* ve *Phytophthora parasitica* neden olmaktadır. Bu küfler, tüm turuncgil ağaçlarında enfeksiyona neden olabilmektedir. Toprakta bulunan sporlar, sulama suyu, yağmur ve rüzgâr gibi etkenlerle meyve ve ağaca bulaşmaktadır. Enfeksiyona bağlı olarak ağaç kabuğunda kademeli olarak beyaz bir miselyum oluşumu ve son olarak açık kahverengi bir renk değişikliği görülmektedir. Diğer hastalıklardan farklı olarak enfekte olan meyvede kötü koku oluşmaktadır.

Diplodia: Bu hastalığa *Diplodia natalensis* (*Lasioidiplodia theobromae*) küfü neden olmaktadır. Sporlar, kuru ağaçta gelişmekte ve meyveyi ılık, yağışlı mevsimde kolonize etmektedir. Bu nedenle hastalık, sıcak ve nemli iklimlerde önemli bir sorun teşkil etmektedir.

Phomopsis: Hastalık etmeni *Phomopsis citri* küfü olup, enfeksiyonun ilk semptomları *Diplodia* hastalığı ile benzerlik göstermektedir. Sporlar yağışla olgunlaşmamış meyvelere taşınmakta ve hasat sonrasına kadar durağan kalmaktadır. Sonraki aşamada sporlar meyve gövde ucunu istila etmekte ve etkilenen alanlar koyu kahverengiye dönüşmektedir. Meyvenin çekirdeğine yayılan lezyonlar nemli koşullarda yüzeyde bir miselyum oluşturabilmektedir.

Penicillium çürüklüğü: *Penicillium digitatum* (yeşil küf) ve *Penicillium italicum* (mavi küf) dünyada turuncgil meyvelerinde hasat sonrası aşamada en yaygın görülen patojenlerdir. Turuncgillerde mavi küfün görülme sıklığı yeşil küfe göre çok daha yüksek olup, belirli koşullar altında bu küflerin neden olduğu kayıplar hasat sonrası patojenlerin neden olduğu toplam kaybın sırasıyla %80 ve %30'una kadar ulaşabilmektedir. Soğuğa karşı mavi küf daha yüksek tolerans göstermesine karşın, soğukta depolamanın uygulanmadığı normal atmosferik koşullarda yeşil küf meyveyi daha hızlı istila etmekte ve bozulmada baskın rol oynamaktadır (El-Otmani ve ark., 2011).

Turuncgillerde hasat sonrası hastalıklarının kontrolü, kayıpların en aza indirilmesi ve kalitenin korunması açısından büyük önem taşımaktadır. Hasat sonrası hastalıkları minimuma düşürmek için çeşitli fungusitler (thiabendazole, imazalil vb.) kullanılmaktadır (İsmail ve Zhang, 2004).

1.3. Pestisitler

Adını Latince kökenli “pest” (zararlı) ve “cide” (öldüren) sözcüklerinin birleşiminden almış olan pestisitler, bitkiyi çeşitli hastalık, zararlı ve yabancı otların zararından korumak amacıyla kullanılan kimyasal veya biyolojik kökenli bitki koruma ürünleridir (EFSA, 2021a). Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), pestisitleri zarara neden olan herhangi bir haşerenin gelişmesini önleme, yok etme ve kontrol etmeye yönelik bir madde veya madde karışımı olarak tanımlamaktadır (FAO, 2014).

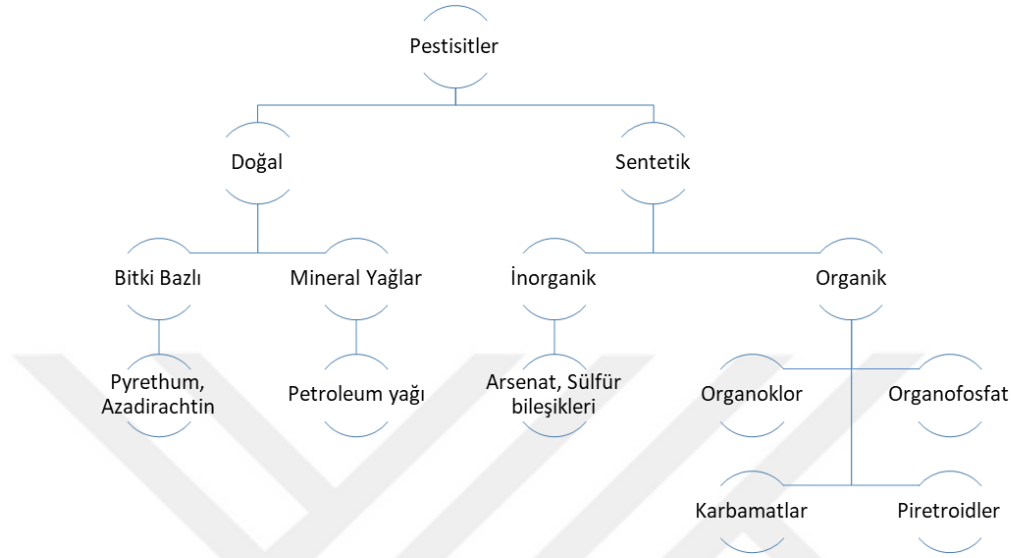
Pestisit kullanımı, artan dünya nüfusuna karşı zaten yetersiz olan tarım ürünlerinin kayıplarını azaltmak, ürün kalitesini/verimini artırmak ve hasat sonrası ürün ömrünü uzatmak amacıyla tarımda en çok kullanılan uygulamalardan biridir. Pestisitler her ne kadar tarımsal üretimde verim artışına neden olsalar da, karada ve suda yaşayan çeşitli canlılar için toksik etki gösterebilmekte ve bilinçsiz bir şekilde kullanıldıklarında insan sağlığı ve çevre üzerinde bir takım sorunlara neden olabilmektedir. Pestisit kullanımı ayrıca bazı gıda maddelerinde aroma ve kalite değişimlerinin nedeni olarak gösterilmektedir (Al-Nasir ve ark., 2020).

Pestisit uygulaması eski çağlardan beri süregelen olup haşereleri öldürmek için arsenik ve kükürtün kullanıldığını belirten kayıtlar M.Ö. 1000’li yıllara dayanmaktadır. 17. yüzyılda bitki bitleri ile mücadelede insektisit olarak tütün kullanımından söz edilmiştir. Bakır bileşiklerinin küf öldürücü olduğu 1807’den beri bilinmektedir. Bakır (II) sülfat (CuSO_4) ve sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) karışımından oluşan ve adını Fransa’nın Bordeaux bölgesinden alan *Bordo karışımı*, ilk olarak 1883’te Fransa’da fungusit olarak çeşitli bitki patojenlerine karşı kullanılmıştır. 20. yüzyılın başlarında ise arsenik kullanımı yaygınlaşmıştır. 1930’lu yılların sonlarına kadar haşere kontrol kimyasalları bitkilerden ve inorganik bileşiklerden elde edilmiştir (Costa, 1987).

1874 yılında Othmar Zeidler tarafından sentezlenen diklorodifenil trikloroetan’ın (DDT) çok etkili insektisit özellik gösterdiği ilk olarak 1939 yılında İsviçreli kimyager Paul Müller tarafından keşfedilmiştir. Paul Müller bu buluşu sayesinde 1948 yılında fizyoloji veya tıp dalında Nobel ödülünü almıştır. DDT’nin Avrupa’da yaygın olarak ilk kullanımı, 1944 yılında Napoli’de tifüs salgını ile mücadelede olurken, II. Dünya Savaşı sırasında saç biti ve sıtma hastalığının önlenmesinde de DDT önemli bir rol oynamıştır. DDT, 1940’lı yılların ortalarından itibaren tarımsal ürünlerde böcek zararlarını engellemek amacıyla tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Sonraki yıllarda, özellikle böceklerin direnç kazanması, olumsuz çevresel yan etkiler, memelilerde biyo-birikim ve uzun süreli toksisite ile ilgili artan endişeler nedeniyle 1960’lı yılların sonlarından itibaren DDT kullanımı sınırlandırılmaya başlanmış ve 1986 yılında Avrupa Birliği (AB)’nde kullanımı tamamen yasaklanmıştır (EFSA, 2006a). DDT’nin etkili insektisit özelliğini takiben çok çeşitli sentetik organik pestisitlerin üretimi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır (Bertomeu-Sánchez, 2019). Günümüzde 1000’in üzerinde pestisit çeşidi tarımsal üretimde zararlılarla mücadelede kullanılmaktadır.

1.3.1. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler; toksik etkisi, etki ettikleri zararlı organizma, engellediği hastalık grubu, kimyasal bileşim, etki şekli ve menşei gibi çeşitli özellikleri bakımından sınıflandırılabilir (Akashe ve ark., 2018). Pestisitlerin genel olarak sınıflandırılması Şekil 1.5'te özetlenmiştir.



Şekil 1.5. Pestisitlerin sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre pestisit gruplarının sınıflandırılması (Syafrudin ve ark., 2021) Tablo 1.5'te verilmiştir.

Tablo 1.5. Kimyasal yapılarına göre pestisit grupları

Grup	Kimyasal bileşim	Özellikleri	Etkileri
Organoklor (DDT, aldrin, linden, klordan)	Karbon, klor, hidrojen atomları dahil polar olmayan ve lipofilik atomlara sahiptir.	Yağda çözünür, çeşitli hayvanlar için toksiktir ve uzun süre kalıcıdır.	Hayvanın yağ dokusunda birikme eğilimi gösterir.
Organofosfat (Malathion, diazinon, parathion)	Alifatik, siklik ve heterosiklik molekülde merkezi fosfor atomuna sahiptir.	Su ve organik çözücülerde çözünür, kalıcılığı daha azdır. Yeraltı suyuna ulaşma eğilimindedir.	Merkezi sinir sistemini etkiler.
Piretroidler (piretrinler)	<i>Chysanthemum cinerariefolium</i> adlı bitki türlerinin taç yapraklarından elde edilen bir alkaloiddir.	Diğer pestisitlerden daha az kalıcıdır. Bu nedenle evlerde böcek ilacı olarak da kullanılmaktadır.	Sinir sistemini etkiler.
Karbamatlar (Carbaryl)	<i>Physostigma venenosum</i> bitki türünün alkaloidlerinden elde edilmektedir.	Kalıcılığı nispeten daha düşüktür.	Sınırlı spektrumlu böcekleri öldürmede etkilidir. Omurgalı türleri için oldukça toksiktir.

Yaygın olarak kullanılan pestisitlerin etki ettikleri zararlı grubuna göre sınıflandırılması ise Tablo 1.6'da verilmiştir.

Tablo 1.6. Etki ettikleri zararlı organizmaya göre pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisit grubu	Etki ettiği organizma	Örnek pestisit
Akarisitler	Akarlar	Malathion, chlorpyrifos
Bakterisit	Bakteriler	Alüminyum sülfat, benzoik asit
Fungisitler	Küfler	2-phenil phenol, pyrimethanil, prochloraz, difenoconazole, azoxystrobin, imazalil, thiabendazole, propiconazole
Herbisitler	Yabani otlar	Metamitron, bentazon, asetik asit
İnsektisitler	Böcekler	Acetamiprid, DDT, malathion, chlorpyrifos, buprofezin, pyriproxyfen, pirimiphos metil
Larvasitler	Larvalar	Methoprene
Mollusisitler	Yumuşakçalar	Ferric fosfat, metaldehide
Nematisitler	Yuvarlak solucanlar	Benfuracarb, carbofuran
Rodentisitler	Kemiriciler	Alüminyum fosfit, karbon dioksit, magnezyum fosfit

Bitki gelişim düzenleyiciler ve böcek kovucular (repellent) gibi bitki koruma ürünleri de pestisit grubu altında yer almaktadır. Bitki koruma ürünleri en az bir etken madde içermekte olup bu etken maddeler kimyasal veya mikroorganizma olabilir.

1.3.2. Pestisitlerin çevre ve insan sağlığına etkileri

Pestisit kullanımı, tarımsal üretimde verim artışı, ürün kayıplarının azalması ve salgın hastalıklarının engellenmesinde önemli bir rol oynamasına karşın, bilinçsiz ve hatalı kullanım sonucu doğrudan ya da dolaylı yollardan çevre ve insan sağlığı problemlerini de beraberinde getirmektedir (Delen ve ark., 2005). Pestisitler bitki veya toprak üzerine uygulanmakla birlikte, bir kısmı partiküller halinde havaya karışabilmektedir. Bu partiküller, uygulama bölgesinden rüzgâr veya diğer hava hareketleriyle taşınarak uygulanan bitki dışında başka bitkilere, suya ve yaşam alanlarına ulaşabilmekte ve diğer canlılar üzerinde toksik etki gösterebilmektedir.

Bilinçsiz ve gereksiz pestisit kullanımına bağlı olarak zararlı organizmalarda direnç oluşması önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bir pestisite karşı organizmaların duyarlılığı azaldıkça, o pestisitinin etkinliği de azalmaktadır. Bu gibi durumlarda üreticiler, pestisitinin dozunu artırarak aynı başarıyı yakalamaya çalışmakta ve sonuç olarak pestisite karşı direnç sorunu ve pestisit kullanım miktarının artışına bağlı olarak da maliyet sorunu ortaya çıkmaktadır. Pestisit etkisizliği nedeniyle zararlıların neden olduğu ürün ve kalite kayıpları devam etmekte ve en önemlisi de insan sağlığı ve çevre kirliliği açısından sorun daha da derinleşmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Pestisitler, toprak kirliliğinin en büyük sebebi olup, besin döngüsüne ve bitki işlevine katkısı olan toprak mikroorganizmaları açısından önemli bir tehlikedir. Pestisitlerin toprak mikroorganizmaları üzerine etkisi konusunda yapılan araştırmalarda, iki ana odak noktası mikrobiyal çeşitlilik ve aktivitedir. Toprak mikroorganizmaları genellikle tekrarlanan pestisit uygulamalarına karşı direnç göstermekle birlikte, bazı türlerin bu uygulamalardan etkilenmesi mikrobiyal çeşitliliğin azalmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, kullanılan pestisit miktarı mikroorganizmaların metabolik hızlarını ve yollarını değiştirebilmektedir. Uzun vadede, pestisitlerin varlığı ve kalıcılığı, bitkilerin toprakta büyüme kabiliyetini sınırlayarak, arazinin tarımsal ve ekolojik amaçlar için kullanılabilirliğini azaltabilmektedir. Diğer yandan, glifosat gibi bazı pestisitlerin toprak mikroorganizmalarının aktivitesi üzerinde minimum etki bıraktığı ileri sürülmektedir (Söderqvist ve ark., 2019).

Pestisitler, toprak kalitesini düzenleme, besin döngüsünü yönetme ve gübrelemede biyokatalizör olarak önemli bir görev üstlenen toprak enzimleri üzerinde de olumsuz etkilere sahiptir. Pestisitler, asit fosfataz, fosfataz, dehidrojenaz, floresein diasetat hidrolaz, β -glukosidaz, üreaz, aril-sülfataz ve alkalın fosfataz gibi karbon, azot, kükürt ve fosfor döngüleriyle ilgili enzimlerin aktivitesini etkilemektedirler. Pestisitlerin oksidoredüktazlar, hidrolazlar ve dehidrojenazlar gibi toprak biyokatalizörleri üzerinde olumsuz etkileri rapor edilmiştir (Rani ark., 2021).

Pestisitler, toprağa ve bitkiye uygulandıktan sonra toprak yüzeyinde kalmakta ve yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle su kaynaklarına ulaşabilmektedir. Bu şekilde yüzey suları kontamine olup çevredeki diğer canlılar ve sudaki yaşam formu için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Pestisitler su bitkilerini olumsuz etkilemekte, suda çözülmüş oksijeni azaltmakta ve balık popülasyonlarında fizyolojik ve davranışsal değişikliklere neden olabilmektedir. Yüzey sularına bulaşan pestisitler balık türleri ve diğer canlılar açısından yalnızca toksik olmakla kalmayıp aynı zamanda zararlı alg patlamalarında stres etkeni olarak da görev yapmaktadır (Altıkat ve ark., 2009).

Doğal ekosistem, pestisitler tarafından iki farklı şekilde kontamine olmaktadır. Suda çözünen pestisitler yer altı sularına, nehirlere, göllere ve akarsulara karışarak hedef dışı canlılara zarar verebilmekte iken, yağda çözünen pestisitler biyo-birikim yoluyla hayvanların vücutlarında birikerek besin zincirinde daha uzun süre varlığını sürdürebilmektedir. Besin zincirindeki pestisitlerin kalıcılığı, avcılarını ve yırtıcılarını etkilediğinden ekosistemde risk oluşturmaktadır. Pestisit kullanımı hayvanların beslendiği bitki, yabani ot ve böceklerin azalmasına ve nadir görülen hayvan ve kuş türlerinin yok olmasına neden olmaktadır (Rani ve ark., 2021).

İnsanlar pestisitlere oral, solunum, göz ve deri gibi farklı yollarla maruz kalabilmektedir. Pestisitler maruziyet miktarı, pestisit tipi, ve metabolizmaya bağlı olarak, basit alerjik reaksiyonlardan başlayarak kişiyi ölüme kadar götüren sendromlara neden olabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), yılda en az 3 milyon pestisit kaynaklı zehirlenme vakası ve buna bağlı olarak yaklaşık 220.000 ölüm olayı yaşandığını bildirmektedir. Gelişmiş ülkelerde bitki

koruma ürünlerinin pazara sunulmasına ilişkin düzenlemeler (AB 396/2005, 1107/2009, 128/2009 no'lu Düzenlemeleri, Çevre Koruma Ajansı (EPA) Yönetmelikleri), bir pestisit ürünündeki tüm aktif maddelerin farklı biyolojik sistemlerde *in vitro* ve *in vivo* olarak kapsamlı bir dizi testle değerlendirilmesini içermektedir.

Pestisitler akut veya tekrarlayan düşük seviyeli maruziyet sonrası kronik toksik etkide bulunabilirler. Akut zehirlenme, pestisitlere maruziyet sonrası genellikle 24 saat içerisinde meydana gelen kalıcı olmayan zehirlenmelerdir. Belirtileri; karın ağrısı, mide bulantısı, kusma, diyare, kilo kaybı, iştahsızlık, baş dönmesi, baş ağrısı zihin karışıklığı, burun ve boğazda tahriş, ciltte kaşıntı/döküntü, gözlerde batma, bulanık görme, körlük ve nadiren ölümdür (Mahmood ve ark., 2016).

Pestisitler içerdiği aktif bileşik/formülasyonların toksik tehlike derecesine göre WHO tarafından sınıflandırmıştır. Sınıflandırma sığana yönelik akut oral ve dermal maruziyet sonrası toksik etkiye dayanmaktadır (Bolognesi ve Merlo, 2019). Pestisitler katı ve sıvı halde bulunmaları da dikkate alınarak akut toksisite ölçüsüne (LD₅₀, ortalama öldürücü doz) bağlı olarak 4 gruba ayrılmışlardır. Pestisitlerin tehlike derecesine göre sınıflandırılması Tablo 1.7'de verilmiştir (WHO, 2020).

Tablo 1.7. Pestisitlerin tehlike derecelerine göre sınıflandırılması

Sınıf	Tehlike derecesi	Sığan için LD ₅₀ (mg kg ⁻¹ vücut ağırlığı)			
		Ağız yoluyla		Deri yoluyla	
		Katı	Sıvı	Katı	Sıvı
la	Son derece tehlikeli	<5	<20	<10	<40
lb	Yüksek derecede tehlikeli	5-50	20-200	10-100	40-400
II	Orta derecede tehlikeli	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III	Hafif derecede tehlikeli	>500	>2000	>1000	>4000
U	Akut tehlike oluşturma olasılığı düşük				

Pestisitlerin kronik etkileri uzun vadede ortaya çıkmakta olup, genotoksik, karsinojenik, nörotoksik, teratojenik vb. etkiler gösterebilmektedir.

Genotoksik etki gösteren pestisitler gen mutasyonlarına, kromozomal değişikliklere ve DNA hasarlarına neden olabilmektedir. Bazı pestisitler (organoklorinler, creosoteve sülfat) insanlar için olası karsinojen olarak sınıflandırılmıştır. Çiftçiler, pestisit üreticileri, orman arazisi ve demiryolu çalışanları ve pestisit püskürtücüler yüksek risk grubunda yer almaktadır. Spesifik olarak, çok yıllık yabancı otları kontrol etmek için kullanılan herbisitlerle maruziyet ile yetişkinlerde Hodgkin ve Hodgkin olmayan lenfoma, yumuşak doku kanseri, cilt kanseri, multipl miyelom, lösemi, dudak, mide, prostat, testis, meme, beyin ve bağ dokusu kanserlerinin oluşumu arasında epidemiyolojik ilişkiler bildirilmiştir. 1999-2009 yılları arasında İspanya'da yürütülen epidemiyolojik çalışmada ise kadın popülasyonunda bildirilen toplam 2661 meme

kanseri vakasından 2173'ünün (%81) pestisit kalıntısının yüksek olduğu bölgelerde gözlemlendiği belirtilmiştir. Diğer yandan, DDT, chlordane ve lindane gibi organoklorlar grubundaki bazı pestisitler ise tümör destekleyicileri olarak tanımlanmaktadır (Leong ve ark., 2020).

Pestisit tipine bağlı olarak, maruziyet sonucunda koordinasyon ve hafıza kaybı, görme yetisinde azalma ve motor sinirlerinde hasar gibi nörotoksik etkiler görülebilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, Parkinson hastalığı görülme riskinin pestisitlere maruz kalan deneklerde kontrol grubuna göre iki kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. Organoklor/organofosfor bileşikleri ve chlorophenoxy asitler/esterler, Parkinson hastalığının ortaya çıkmasında risk oluşturan belirli pestisit sınıfları olarak tanımlanmıştır (Bolognesi ve Merlo, 2019).

Pestisitlere uzun süre maruz kalma üreme açısından da risk oluşturabilmektedir. Çeşitli epidemiyolojik çalışmalara göre pestisitlere yüksek oranda maruziyet, kadınlarda doğurganlığı azaltacak yumurtalık bozukluklarına, kendiliğinden düşüklere, ölü veya erken doğumlara ve gelişimsel anormalliklere neden olurken, erkeklerde ise spermatogenezi engelleyerek sperm kalitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Özellikle organoklorlu ve organofosfatlar gibi farklı kimyasal sınıflara ait pestisitlerle sürekli olarak çalışan personelde doğurganlığın azaldığı belirtilmektedir. Epidemiyolojik kanıtlar, DDT veya dikloro difenil dikloroetilene (DDE) yüksek dozda maruz kalmanın erken doğuma ve fetal büyümede sorunlara yol açtığı bildirilmektedir (Bolognesi ve Merlo, 2019).

Bazı pestisitler ise endokrin bozucu kimyasallar (EDC) olarak etki göstermektedir. Bu endokrin bozucular, çeşitli hormon reseptörlerine bağlanarak doğal olarak üretilen hormonun etkisini taklit edebilmekte, böylece hormonların sentezini, taşınmasını, metabolizmasını ve eliminasyonunu etkileyebilmekte ve doğal hormon konsantrasyonunun değişmesine neden olabilmektedir (Leong ve ark., 2020).

1.3.3. Pestisit kullanım miktarları

Pestisitler günümüzde tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılmaktadır. 2019 yılı verilerine göre dünyada yıllık 4 milyon tonun üzerinde pestisit kullanılmakta olup, kullanım miktarına göre ilk 10 ülke Tablo 1.8'de verilmiştir (FAOSTAT, 2021).

Çin 1.763.000 ton ile (dünya tüketiminin %42'si) dünyada pestisit kullanımında ilk sırada yer almaktadır. Bunu sırasıyla ABD (%9,7), Brezilya (%8,9) ve Arjantin (%4,8) izlemektedir. Türkiye ise 50 bin tonun üzerinde tüketim ile dünyada pestisit kullanımında 13. sırada yer almaktadır.

Tablo 1.8. 2019 yılı dünya pestisit kullanım miktarları

Ülke	Pestisit kullanım miktarı (ton)
Çin	1.763.000
ABD	407.779
Brezilya	377.176
Arjantin	204.559
Kanada	87.632
Fransa	85.072
Rusya	77.306
Kolombiya	69.862
Avustralya	63.416
Hindistan	61.702

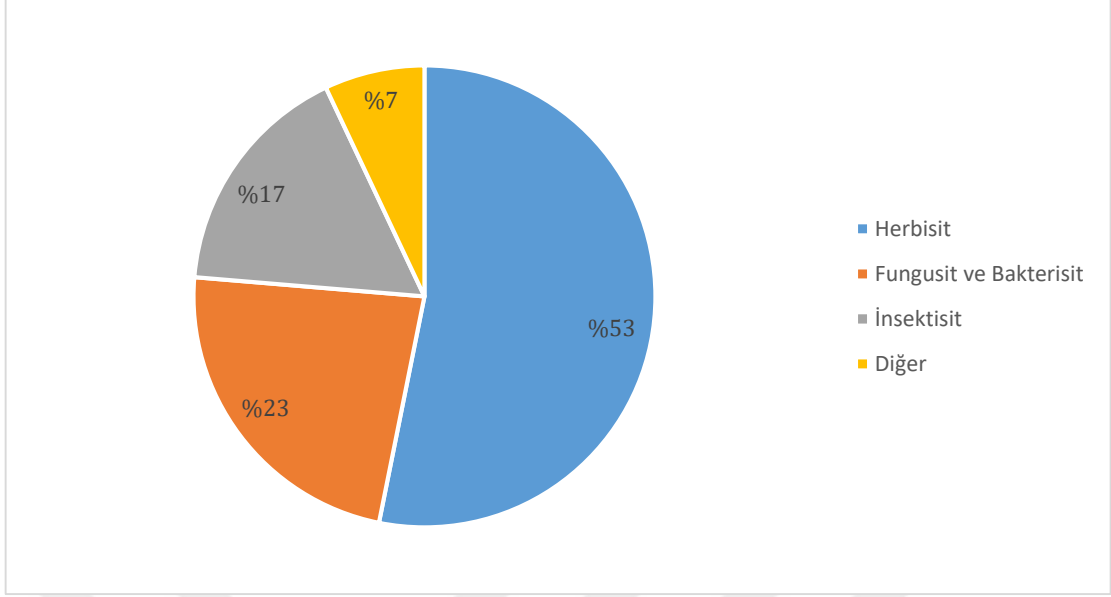
Pestisit çeşitlerine bağlı olarak Türkiye’de son 5 yılda kullanılan toplam pestisit miktarları Tablo 1.9’da verilmiştir (TÜİK, 2021b).

Tablo 1.9. 2016-2020 yıllarında Türkiye’de pestisit kullanım miktarları (ton)

Yıl	İnsektisitler	Fungusitler	Herbisitler	Diğer*	Toplam
2016	10.425	20.485	10.025	9.119	50.054
2017	11.436	22.006	11.759	8.897	54.098
2018	13.583	23.047	14.794	8.596	60.020
2019	11.609	19.698	12.644	7.346	51.297
2020	12.347	20.600	13.250	7.475	53.672

*Akarisitler, rodentisitler, nematisitler bitki aktivatörü, bitki gelişim düzenleyici vb. kapsamaktadır.

Tablo 1.9’un incelenmesiyle de görülebileceği gibi son 5 yılda Türkiye’de yıllık pestisit tüketim miktarı 50 bin tonun üzerinde olup, fungusitler ortalama 21.167 ton kullanım (toplam tüketimin %39,3’ü) ile ilk sırada yer almaktadır. Ülkemizde herbisitler ortalama 12.494 ton kullanım miktarı ile 2. sırada, insektisitler ise ortalama 11.880 ton ile 3. sırada bulunmaktadır. Ülkemizdeki pestisit çeşitlerinin kullanım miktarı sıralamasının aksine, herbisitler yıllık 2.222.238 ton kullanım ile dünyada ilk sırada yer alırken, bunu sırasıyla fungusitler-bakterisitler (968.677 ton) ve insektisitler (698.858 ton) izlemektedir. 2019 yılı FAO verilerine göre dünyada kullanılan başlıca pestisit çeşitleri Şekil 1.6’da sunulmuştur (FAOSTAT, 2021).



Şekil 1.6. Dünyada kullanılan pestisit çeşitleri

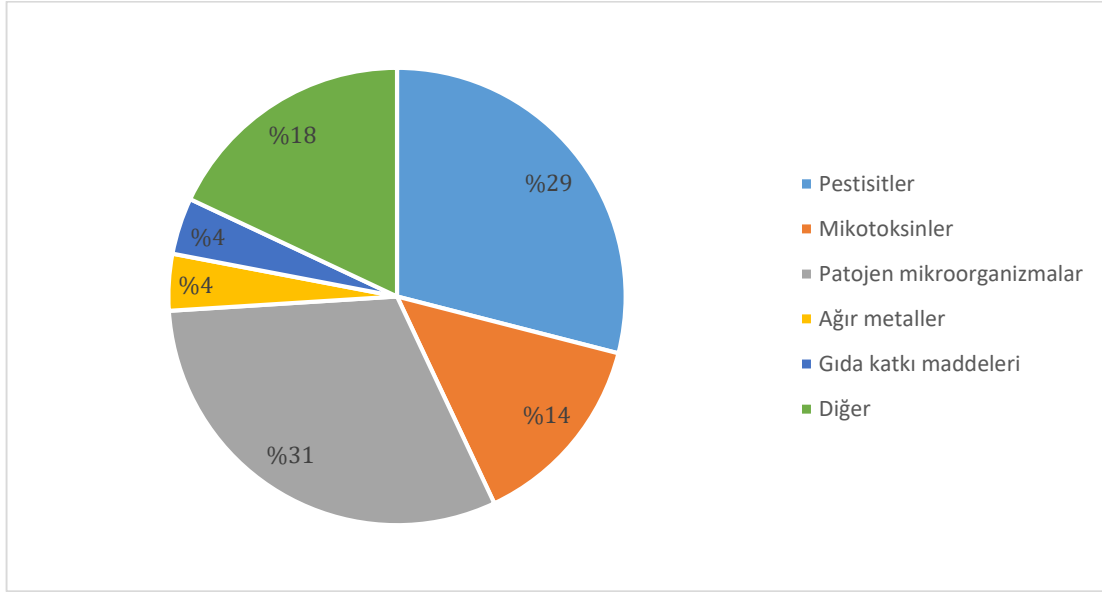
Pestisit kalıntısı gıda güvenliğini etkileyen önemli kimyasal tehlikelerden biridir. Ülkemiz tarımsal üretimde dünyada önemli bir yere sahip olmakla birlikte, ihraç ettiğimiz özellikle yaş meyve ve sebze ürünlerinde pestisit kalıntısı ile ilgili zaman zaman sorunlar yaşanmaktadır. Bazı dönemlerde yaş meyve-sebzelerle ilgili olarak ihracatın kısa süreli durdurulduğu vb. bilgiler ulusal basına da yansımaktadır.

Avrupa Birliği, gıdanın tüketiciler için güvenli olmasını sağlayan sıkı kanunlara sahip AB mevzuatı sayesinde dünyadaki en yüksek gıda güvenliği standartlarından birine sahiptir. AB, bölgesinde yaşayan insanların sağlığını korumak amacıyla, "Gıda ve Yem için Hızlı Alarm Sistemi (RASFF)" oluşturmuştur. RASFF, gıda zincirinde halk sağlığına yönelik riskler tespit edildiğinde hızlı tepki verilmesini ve bilgi akışını sağlamada önemli bir araçtır. Kuruluşu 1979'a dayanan RASFF, üyeleri (AB üye ülkeleri ulusal gıda güvenliği kurumları, AB komisyonu, EFSA, ESA (EFTA Surveillance Authority), Norveç, Lihtenştayn, İzlanda ve İsviçre) arasında bilgilerin verimli bir şekilde paylaşılmasını sağlamakta olup, acil bildirimlerin toplu ve verimli bir şekilde gönderilmesini, alınmasını ve yanıtlanmasını sağlamak için 24 saat hizmet sunmaktadır. RASFF aracılığıyla edinilen hayati bilgiler, riskli ürünlerin piyasadan geri çağrılmasını sağlamaktadır. Bu sayede bugüne kadar birçok gıda güvenliği riski Avrupalı tüketicilere zarar vermeden önlenmiştir (RASFF, 2021).

RASFF üyesi ülkeler insan ve hayvan sağlığını tehdit edecek herhangi bir tehlikenin saptanması durumunda, komisyona bildirimler göndermektedir. Bu bildirimler, "alarm", "bilgi", "haber" ve "sınırdaki ret" bildirimleri olmak üzere dört ana grup altında sınıflandırılmış olup, bilgi bildirimleri "takip bilgisi" ve "dikkat bilgisi" olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Alarm bildirimleri, piyasadaki gıda ve yem maddesinin ciddi bir risk oluşturması ve acil bir eylemin

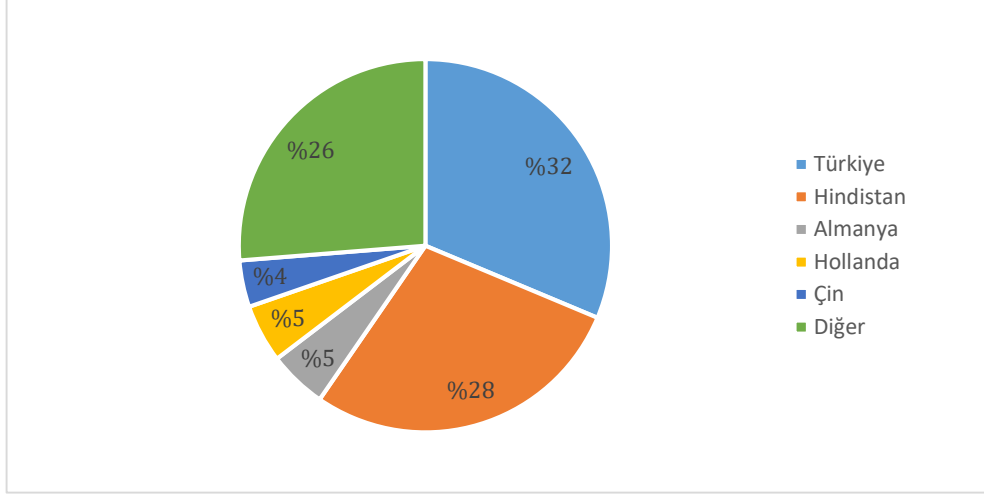
yapılması gerektiği durumlarda gönderilmektedir. Bildirim tüm üye ülkelere, önlemlerin alınabilmesi amacıyla iletilmektedir. RASFF sisteminde tehlikeler, ağır metal, hile/tağşiş, katkı maddeleri ve aroma vericiler, kusurlu paketlenme, mikotoksinler, patojen mikroorganizmalar, pestisit kalıntıları vb. toplam 26 üst başlık altında toplanmıştır. RASFF'a gönderilen bildirimler gıda güvenliği konusunda önemli bir veri tabanı oluşturmuş durumdadır.

RASFF veri tabanına göre 2020-2021 yıllarında çeşitli ülkelere AB üyesi ülkelere ihraç edilen ürünlerin tehlike sınıfına göre bildirim oranları Şekil 1.7'de sunulmuştur.



Şekil 1.7. 2020-2021 yıllarında çeşitli ülkelere AB'ye ihraç edilen ürünlerle ilgili RASFF bildirim oranları (tehlike sınıfına göre)

Şekil 1.7'de de görülebileceği gibi 2020-2021 yıllarında en çok bildirim alan tehlike 1.922 bildirim ile patojen mikroorganizmalar olmuştur. Bunu sırasıyla pestisit kalıntıları (1.788 bildirim) ve mikotoksinler (870 bildirim) izlemiştir. 2020-2021 yıllarında yayımlanan toplam 1.788 adet pestisit kalıntıları bildirimlerinin 917'si "meyve-sebze" kaynaklı iken, 390'ı "sert kabuklu meyveler ve tohumlar" ürün grubunda yer almaktadır. 2020-2021 yıllarında pestisit kalıntıları kaynaklı bildirimlerin ülke orijinlerine göre dağılımı ise Şekil 1.8'de verilmiştir.



Şekil 1.8. 2020-2021 yılları pestisit kalıntıları kaynaklı bildirimler (ülke orijinlerine göre)

2020-2021 yıllarında pestisit kaynaklı en çok bildirim alan ülke Türkiye (558 bildirim) olup bunu sırasıyla Hindistan (504 bildirim), Almanya (92 bildirim), Hollanda (90 bildirim) ve Çin (77 bildirim) izlemektedir. 2020-2021 yıllarında Türkiye orijinli pestisit bildirimlerinin %97'si (540 bildirim) meyve ve sebzelerden kaynaklanmaktadır. Meyve ve sebze kaynaklı pestisit bildirimlerinin %48'ini (257 bildirim) biber oluşturmaktadır. Bunu sırasıyla 95 bildirim ile mandalina (%18) ve 55 bildirim ile limon (%10) izlemektedir.

1.3.4. Pestisit analizlerinde kullanılan yöntemler

Pestisit analizlerinde, 1940'larda renk tepkimesine bağlı kolorimetrik metotlardan günümüzde yaygın kullanımı olan ileri kütle spektrometresi (MS) aletlerine kadar pek çok yöntem ve cihaz kullanılmaktadır. Pestisit analizlerinde immünolojik yöntemler de uygulama kolaylığı, hızlı sonuç alınması, yatırım maliyetinin düşük olması, saha çalışmalarına uygunlukları nedeniyle kullanılabilir. Bu amaçla kullanılan immünolojik yöntemler arasında enzimle bağlanmış immünosorbent assay (ELISA), radioimmünoassay (RIA), flow injection analysis (FIA) ve enzim immünoassay (EIA) bulunmaktadır. Diğer yandan, bu immünolojik yöntemlerin tespit limitlerinin yüksekliği, matriks etkisi, doğrulamaya ihtiyaç duyulması ve çoklu pestisit kalıntılarının tespitine olanak vermemesi kullanımlarını ciddi anlamda sınırlandırmaktadır.

Meyve ve sebze ürünleri başta olmak üzere gıda maddelerinde eser miktarda bulunan pestisit kalıntılarını saptamak için sıklıkla kromatografik metotlar kullanılmaktadır. Bu metotların başarısı, ekstraksiyon için kullanılan metot ile kalıntıların ekstraksiyon çözeltisine geçebilme seviyesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Çoklu kalıntıların analizinde ekstraksiyon yöntemi olarak, katı faz ekstraksiyonu (SPE), katı faz mikro ekstraksiyon (SPME), hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu (ASE), süper kritik sıvı ekstraksiyonu (SFE), matriks katı faz dispersiyonu (MSPD), mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE), membran ekstraksiyon, jel permeasyon kromatografisi (GPC) ve “hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe, QuEChERS)” kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında QuEChERS, birçok avantajı sayesinde son on yılda popüler hale gelmiştir (Golge ve ark., 2018). Bununla birlikte yüksek polar özellik gösteren çoklu pestisit kalıntılarının ekstraksiyonu için Avrupa Referans Laboratuvarı (European Reference Laboratory-Single Residue Methods, EURL-SRM) tarafından 2008 yılında Hızlı Polar Pestisit (Quick Polar Pesticides, QuPPE) metodu geliştirilmiştir (Gormez ve ark., 2021).

QuEChERS, tarımsal ürünlerde pestisit kalıntılarını belirlemek amacıyla Anastassiades ve ark. (2003) tarafından geliştirilen hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli bir ekstraksiyon yöntemidir. Bu ekstraksiyon yönteminin yıllar içerisinde ürün gruplarına da bağlı olarak farklı versiyonları (EN 15662) oluşturulmuştur. QuEChERS yönteminde, tek tür çözügenle polar ve polar olmayan özellikteki pestisitlerin ekstraksiyonu yapılabilmektedir. QuEChERS yöntemi, farklı polarite ve uçuculuk değerine sahip pestisit kalıntılarında yüksek geri kazanım oranları (%85 ve üzeri) sağlamakta olup, doğruluğu ve kesinliği yüksek analitik sonuçlar vermektedir. Sınırlı büyüklükteki mekanlarda, oldukça az ekipman ile ekstraksiyon yapılmasına olanak sağlayan bu yöntem, aynı zamanda çözügen tüketimi ve atık oluşumu düşüklüğü nedeniyle hesaplı ve güvenli olarak da bilinmektedir (Temur ve ark., 2012).

QuEChERS yönteminde pestisitlerin gıda matriksinden ekstraksiyonunda çözügen olarak asetonitril kullanılmaktadır. Magnezyum sülfat ($MgSO_4$) ilavesi, sıvı-sıvı ayrışmasının meydana gelmesi için asetonitril ve suyun faz ayrılmasını indüklemektedir. Sodyum klorür (NaCl), sodyum sitrat ($C_6H_5Na_3O_7$) ve disodyum sitrat hidrojenat gibi tamponlama tuzları, baz duyarlı pestisitlerin stabilitesi için pH seviyesini kontrol etmek amacıyla 4 ila 6 arasında bir pH seviyesini korumak için eklenebilmektedir. Ekstraksiyondan sonra, üstteki organik faz asetonitrilden nemi uzaklaştırmak için susuz $MgSO_4$ ve zayıf bir anyon değiştirici SPE sorbenti (primary-secondary amine, PSA) ile karıştırılmakta ve hedef analitler çözeltide bırakılmaktadır. Yeterli saflığı elde etmek için numunenin yapısına bağlı olarak farklı SPE sorbent karışımları kullanılmaktadır. $MgSO_4$ fazla suyu uzaklaştırmaya yardımcı olurken, ters faz C18 bağlı silika ve PSA sırasıyla yağları ve organik asitleri uzaklaştırmaktadır. Yeşil yapraklı sebzeler gibi yüksek pigment içeren örneklerde pigmentlere bağlı matriks kalıntılarını gidermek için aktif karbon eklenebilmektedir (Lehotay ve ark., 2005).

Günümüzde çoklu pestisit kalıntılarının tespitinde QuEChERS ekstraksiyon yöntemini takiben, pestisitlerin özelliğine bağlı olarak gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS/MS) ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) yöntemleri kullanılmaktadır.

1.4. Turunçgillerde Pestisit Varlığı Konusundan Yapılan Çalışmalar

Meyve ve sebze ürünleri başta olmak üzere çeşitli gıda maddelerinde pestisit kalıntılarının izlenmesi amacıyla ilgili otoriteler ve devlet kurumları tarafından çeşitli izleme programları oluşturulmuştur. Bunun yanı sıra, ülkemizde ve dünyada gıda ürünlerinde pestisit kalıntı miktarının belirlenmesi ve risk değerlendirmesi amacıyla farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiş çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

İspanya'da Fernández ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, Valensiya tarım kooperatifinden temin edilen 150 turunçgil numunesinde hasat öncesi ve sonrası koşullarda pestisit kalıntıları GC-MS/MS ve LC-MS/MS teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Turunçgillerde hasat öncesi aşamada kullanılan pestisitlerden dicofol 150 turunçgil örneğinin 28'inde (%18,7) ortalama 0,28 mg kg⁻¹ miktarında, chlorpyrifos 19'unda (%12,7) ortalama 0,16 mg kg⁻¹ miktarında ve endosulfan 11'inde (%7,3) ortalama 0,27 mg kg⁻¹ miktarında saptanmıştır. Hasat sonrası aşamada kullanılan pestisitlerden imazalil, örneklerin 112'sinde (%74,7) ortalama 1,2 mg kg⁻¹ miktarında belirlenirken, thiabendazole 21'inde (%14,0) ortalama 0,47 mg kg⁻¹ miktarında, carbendazim ise 5'inde (%3,3) ortalama 1,05 mg kg⁻¹ miktarında tespit edilmiştir. Analiz edilen 150 turunçgil örneğinin 5'inde chlorpyrifos, 1'inde ise dicofol miktarı AB maksimum kalıntı limitinin (MRL) üzerinde bulunmuştur.

İspanya'da gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise, çeşitli marketlerden temin edilen limon, kuru üzüm, buğday unu ve salatalık örneklerinde 38 farklı pestisit kalıntısı GC-MS/MS tekniği ile, portakal, kırmızı şarap ve kırmızı üzüm örneklerinde ise 42 farklı pestisit kalıntısı LC-MS/MS tekniği ile analiz edilmiş olup, her iki yöntemin de yüksek hassasiyete sahip olduğu ve oldukça düşük konsantrasyonların tespit edilebileceği belirtilmiştir (Payá ve ark., 2007).

Suárez-Jacobo ve ark. (2017), Meksika turunçgil bahçelerinden 2014 yılında topladıkları 100 farklı portakal örneğinde 93 adet pestisit kalıntısını GC-MS/MS ve sıvı kromatografisi-uçuş zamanlı kütle spektrometresi (LC/Q-TOF/MS) ile analiz etmişlerdir. Portakal örneklerinde 15 farklı pestisit kalıntısı tespit edilmiş olup, 11 örnekte saptanan kalıntı miktarı AB MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

İsviçre'de Ortelli ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ise, Cenevre'de yer alan çeşitli marketlerden toplanan toplam 240 turunçgil örneği (greyfurt, kamkat, limon, misket limonu, mandalina ve portakal) pestisit kalıntıları yönünden incelenmiştir. Geleneksel ziraat uygulamalarıyla yetiştirilmiş 164 turunçgil örneğinin %95'inde 38 farklı kalıntı tespit edilmiştir. İmazalil ve thiabendazolun sırasıyla %70 ve %36 bulunma sıklığı ile en yaygın görülen iki pestisit çeşidi olduğu vurgulanmıştır. "Hasat sonrası işlem yapılmadan" ibaresiyle satılan 53 turunçgil örneğinin 18'inde (%34) hasat sonrası aşamada kullanılan fungusitlerin tespit edildiği görülmüştür. Ayrıca, bu örneklerin 3'ünde saptanan penconazole (1 örnek) ve chlorpyrifos (2 örnek) miktarının İsviçre'nin belirlemiş olduğu MRL değerini aştığı

belirlenmiştir. Sertifikalı organik üretimle üretildiği belirtilen 23 turunçgil örneğinin ise yalnızca 3'ünde iz miktarda pestisit kalıntısı tespit edilmiştir.

Tağa ve Dağlıoğlu (2007), toplam 110 turunçgil örneğinde (45 mandalina, 35 limon ve 30 portakal) organoklorlu, organofosforlu ve 25 sentetik piretroit grubuna ait 120 pestisit kalıntısını araştırmışlardır. Analizi yapılan turunçgil ürünlerinin %12,7'sinde herhangi bir kalıntıya rastlanmazken, 96 adet örnekte en az bir adet pestisit kalıntısı saptanmıştır. Turunçgil örneklerinin %4,5'inde saptanan kalıntı miktarı Türk Gıda Kodeksi (TGK) ve AB'nin belirlemiş olduğu MRL değerinin üzerinde bulunmuştur.

Danimarka'da 2004-2011 yılları arasında bitkisel orijinli gıda ürünlerinde pestisit kalıntılarını izleme programı gerçekleştirilmiştir. İzleme programı kapsamında çoğunluğu İspanya orijinli (n=243) olmak üzere ABD, Arjantin, Fas, Güney Afrika, İsrail, İtalya, Türkiye ve Uruguay orijinli toplam 381 adet limon örneği analiz edilmiştir. Limon örneklerin %97'sinde 39 farklı pestisit kalıntısı bulunurken, örneklerin %1'inde tespit edilen pestisit miktarı ilgili MRL değerinin üzerinde saptanmıştır. Raporda ayrıca, 491 portakal örneğinin %98'inde 49 farklı pestisit kalıntısının bulunduğu ve numunelerin %82'sinde birden fazla kalıntının tespit edildiği vurgulanmıştır (Petersen ve ark., 2013).

EFSA tarafından 2021 yılında yayımlanan gıda maddelerinde pestisit kalıntıları raporunda, tüketime sunulan bitkisel ve hayvansal orijinli toplam 96.302 gıda örneğinde 799 pestisit kalıntısının analiz sonuçları ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Analiz edilen 96.302 gıda örneğinin %96,1'inde pestisit kalıntıları MRL değerinin altında bulunurken, %3,1'inde MRL değerinin üzerinde tespit edilmiştir. AB'de yetiştirilen ürünlerde AB'de onaylanmayan acephate, carbofuran, chlorfenapyr, chlorothalonil, chlorpropham, clothianidin, cyfluthrin, dieldrin, iprodione, methomyl, oxadixyl ve triadimefon pestisitleri tespit edilirken, ithal edilen ürünlerde acephate, chlorfenapyr, clothianidin, dichlorvos, fipronil, permethrin ve thiamethoxam saptanmıştır. Raporda, 1.863 limon örneğinin 1.751'inde (%94) analiz edilen pestisit kalıntıları MRL değerinin altında bulunurken, 112'sinde (%6) MRL'nin üzerinde tespit edilmiştir (EFSA, 2021b).

Çin'de 2013-2018 yılları arasında tüketime sunulan toplam 2.922 turunçgil (mandalina ve portakal) örneğinde 106 farklı pestisit kalıntısı QuEChERS ekstraksiyonunu takiben LC-MS/MS, GC-MS ve GC yöntemleri ile araştırılmıştır. Turunçgil örneklerinin %86'sında 40 farklı pestisit tespit edilmiş olup, chlorpyrifosun %40 bulunma sıklığı ile en yaygın rastlanılan pestisit olduğu vurgulanmıştır. Tespit edilen pestisitlerden bifenthrin (%0,55), carbofuran (%0,41), cyhalothrin (%0,14), difenoconazole (%0,14), fenpyroximate (%0,14), isocarbophos (%0,72), profenofos(%1,3) ve triazophos (%0,51) örneklerin %3,8'inde MRL değerinin üzerinde bulunmuştur. Altı hasat yılı (2013-2018) boyunca yapılan analizlerde pestisit kalıntılarının varlığı ve miktarı dönemsel farklılıklar göstermiştir. 2015 yılı öncesi hasat edilen turunçgillerde başlıca risk faktörleri isocarbophos, carbofuran ve triazophos iken, ilgili

otoritenin kontrol önlemlerine de bağılı olarak 2016 yılı hasat sonrasında profenofos ve bifenthrin kademeli olarak baskın hale gelmiştir (Li ve ark., 2020).

Bu konuda yapılan diğeri bir çalışmada, Ürdün Vadisi'nde üç farklı lokasyonda yetiştirilen turunçgil (soyulmuş greylfurt, limon, portakal ve mandalina) ve sebze (salatalık, patlıcan, domates ve kabak) örneklerinde 304 farklı pestisit kalıntısının varlığı/miktarı QuEChERS-LC-MS/MS yöntemiyle belirlenmiştir. Analiz edilen limon örneklerinin tamamında benomyl (0,006-0,042 mg kg⁻¹), bensulfuronmethyl (0,007-0,028 mg kg⁻¹), chlorothalonil (6,03-41,9 mg kg⁻¹), daminozid (0,028-1,87 mg kg⁻¹) ve metamitron (0,011-0,371 mg kg⁻¹) saptanırken, flamprop-methyl (0,022-0,107 mg kg⁻¹) ve iodosulfuron-methyl (0,042-0,167 mg kg⁻¹) limon örneklerinin %60'ında tespit edilmiştir (Al-Nasir ark., 2020).

Ülkemizde yapılan bir çalışmada, 2010-2012 yılları arasında toplanan 1.423 taze meyve ve sebze örneklerinde 186 pestisit kalıntısı QuEChERS ekstraksiyonunu takiben LC-MS/MS, GC-MS ve GC-ECD yöntemleriyle izlenmiştir. Nar, karnabahar ve lahana örneklerinde pestisit kalıntısına rastlanmazken, 754 meyve-sebze örneğinde farklı pestisit kalıntısı saptanmıştır. Acetamid, chlorpyrifos ve carbendazimin en çok tespit edilen pestisit kalıntıları olduğu vurgulanmıştır. Tespit edilen pestisit kalıntıları meyve örneklerinin 48'inde (%8,4) ve sebze örneklerinin 83'ünde (%9,8) ilgili MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur. MRL değerlerinin en çok roka, salatalık, limon ve üzüm örneklerinde aşıldığı belirlenmiş olup 39 limon örneğinin 10'unda (%26) MRL değerinin aşıldığı tespit edilmiştir (Bakırcı ve ark., 2014).

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Limon

Araştırma kapsamında 100 limon örneği pestisit varlığı yönünden incelenmiştir. Limon örnekleri Kasım 2020-Ocak 2021 tarihleri arasında Çorum ilindeki çeşitli market, manav ve semt pazarlarından temin edilmiştir. Her bir limon partisinden tesadüfi olarak en az 4 tane (~500 g) satın alınıp, en kısa sürede Hitit Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölüm Laboratuvarına getirilerek $4\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilmiştir. Laboratuvara getirilen limon örnekleri 24 saat içerisinde analize alınmıştır.

Pestisitlerin meyvenin içine nüfuz edip etmediğini belirlemek amacıyla yıkama vb. herhangi bir işlem uygulanmamış limonlar ikiye ayrılıp yarısının suyu sıkılmış, diğer yarısı ise kabuğu ile birlikte mutfak tipi blenderda (Fakir, Almanya) partikül boyutları küçültülerek homojen bir yapı elde edilmiştir. Kabuklu örnekler "K" harfi ile suyu sıkılan örnekler ise "İ" harfiyle kodlanmıştır.

2.1.2. Kimyasal maddeler

LC-MS saflığında asetoneitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), metanol (CH_3OH) ve asetik asit çözeltisi (CH_3COOH , %100 saflıkta) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir. Analitik saflıktaki susuz MgSO_4 , sodyum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) ve formik asit (CH_2O_2 , %98-100) Merck (Darmstadt, Germany) marka kullanılmıştır. Analitik saflıktaki amonyum formate ($\geq\%99$ saflıktaki) Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edilmiştir. Primary-secondary amine (PSA) ise Supelco® (Bellefonte, PA, USA) marka kullanılmıştır. Araştırmada izlemesi yapılan pestisit standartları ve internal standartlar çeşitli firmalardan temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Ekstraksiyon

Kabuklu limon ve limon suyu örneklerinde çoklu pestisit kalıntılarının analizinde Anastassiades ve ark. (2003) tarafından önerilen QuEChERS ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Limon örneklerine uygulanan QuEChERS örnek hazırlama işlem aşamaları aşağıda özetlenmiştir:

- 15 g homojenize edilen kabuklu limon ve limon suyu örnekleri, içerisinde 6 g MgSO₄ ve 1,5 g C₂H₃NaO₂ içeren 50 ml'lik kapaklı santrifüj tüplerine 0,01 g hassasiyete sahip terazide ayrı ayrı tartılmıştır.
- Santrifüj tüplerine 15 ml asetonitril-asetik asit (99:1, v/v) ekstraksiyon çözeltisi eklenmiştir.
- Santrifüj tüpleri öncelikle döndürerek karıştırma işlemi uygulayan Multi RS-60 (Biosan Ltd., Riga, Latvia) tipi çalkalayıcıda 2 dk süreyle çalkalanmış (40 rpm) ve sonra 1 dk süreyle vortekslenmiştir (Heidolph, Germany). Solventin tüm numune ile etkileştiğinden emin olunmuş ve çalkalama sırasında kristal haldeki kümeleşme etkili bir şekilde parçalanmıştır.
- Santrifüj tüpleri 5.000 rpm'de 3 dk süreyle santrifüj (Sigma 3-30 K, Sigma Laborzentrifugen GmbH, Osterode am Harz, Germany) edilerek fazların ayrılması sağlanmıştır.
- Santrifüjlenen örneğin üst fazından (supernatant) otomatik pipet yardımıyla 2 ml alınarak içerisinde 300 mg MgSO₄ ve 100 mg PSA bulunan 15 ml'lik santrifüj tüplerine aktarılmıştır.
- Santrifüj tüpünün kapağı sıkıca kapatılarak daha önce belirtildiği şekilde öncelikle dikey, iki taraflı ve vibrasyonla rotasyon gerçekleştiren çalkalayıcıda 2 dk ve sonra vortekste 1 dk süreyle karıştırılmıştır.
- 15 ml'lik santrifüj tüpleri 3.000 rpm'de 3 dk santrifüj (Nüve NF200, Turkey) edilmiştir.
- Santrifüjleme işlemi sonrasında üst fazdan 500'er µl alınarak iki ayrı vialle aktarılmıştır.
- LC-MS/MS cihazına enjekte edilecek viallere 500 µl LC hareketli faz karışımı, GC-MS/MS cihazına enjekte edilecek viallere ise 500 µl asetonitril (100 µg l⁻¹ triphenylphosphate (TPP) internal standardı içeren) çözeltisi ilave edilmiştir.

2.2.2. Pestisitlerin seçimi

Araştırmada limon bahçelerinde kullanılan ruhsatlı ve meyve sebzelerde kullanımı onaylı/yasak olan LC ile uyumlu 310 ve GC ile uyumlu 46 adet olmak üzere toplam 356 adet kalıntının izlemesi gerçekleştirilmiştir. İzlemesi yapılan pestisitler ve LOQ değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Limonlarda izlemesi yapılan pestisitler ve LOQ değerleri

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
1	2,4-D	6,98
2	Acephate	7,90
3	Acetamiprid	2,44
4	Acibenzolar-s-methyl	7,60
5	Aldicarb	6,94
6	Aldicarb-sulfone	6,19
7	Aldicarb-sulfoxide	6,02
8	Allidochlor	4,41
9	Aminocarb	7,39
10	Amitraz	3,46
11	Anilofos	2,59
12	Atrazine-desisopropyl-	9,20
13	Atrazine-desethyl	3,11
14	Azaconazole	5,36
15	Azamephos	4,75
16	Azinphos-ethyl	5,83
17	Azinphos-methyl	4,57
18	Azoxystrobin	3,09
19	Benalaxyl	2,26
20	Benazolin	6,37
21	Bendiocarb	5,28
22	Benodanil	8,96
23	Benomyl	7,30
24	Benoxacor	3,46
25	Bensulfuron-methyl	4,64
26	Bentazone	3,84
27	Bitertanol	7,88
28	Bixafen	9,67
29	Boscalid	7,35
30	Bromacil	5,32
31	Bromoxynil	5,57
32	Bromuconazole	6,67
33	Bupirimate	2,44
34	Buprofezin	2,15
35	Butachlor	2,64
36	Butafenacil	7,47
37	Butamifos	3,18
38	Buturon	2,60
39	Butylate	5,11
40	Cadusafos	2,13
41	Carbaryl	3,02
42	Carbendazim	5,75
43	Carbofuran	4,66
44	Carboxin	2,63
45	Chlorbromuron	7,39
46	Chlorfluazuron	5,99
47	Chloridazon	2,65
48	Chloroxuron	5,06
49	Chlorpyrifos	4,12
50	Chlorsulfuron	2,46
51	Cinosulfuron	3,70
52	Clethodim	3,41
53	Clodinafop-propargyl	3,57
54	Clofentezine	9,68

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
55	Clomazone	2,32
56	Clopyralid	8,39
57	Clothianidin	9,40
58	Crimidine	2,80
59	Crotoxyphos	3,78
60	Cyanazine	2,53
61	Cyazofamid	5,11
62	Cycloate	2,22
63	Cyclohexamide	8,29
64	Cycloxydim	2,07
65	Cycluron	3,60
66	Cyflufenamid	3,06
67	Cyhalofop-butyl	5,28
68	Cymoxanil	7,40
69	Cyproconazole	8,15
70	Cyprodinil	2,71
71	Daimuron	3,12
72	Demeton-s (disulfoton oxon)	4,83
73	Demeton-s-methyl-sulfone	7,64
74	Demeton-s-methyl-sulfoxide	8,43
75	Desmedipham	2,11
76	Desmetryn	2,03
77	Diafenthiuron	4,68
78	Diazinon	2,58
79	Diazinon-oxon	2,42
80	Dichlormid	3,74
81	Dichlorprop	5,22
82	Dichlorvos	7,48
83	Diclobutrazol	6,00
84	Dicrotophos	5,56
85	Diethofencarb	4,36
86	Difenoconazole	4,72
87	Difenoxyuron	2,02
88	Diflubenzuron	6,19
89	Dimefuron	3,18
90	Dimethachlor	2,64
91	Dimethenamid	3,09
92	Dimethoate	2,70
93	Dimethomorph	2,50
94	Dimetilan	2,55
95	Dimoxystrobin	4,26
96	Diniconazole	6,43
97	Dinitramine	7,41
98	Dinocap	3,08
99	Dinotefuran	9,44
100	Dioxacarb	2,64
101	Diphenamid	2,41
102	Dipropetryn	2,20
103	Disulfoton sulfone	7,71
104	Disulfoton sulfoxide	8,67
105	Dithianon	6,58
106	Dithiopyr	4,38
107	Diuron	3,19
108	Dodine	2,23
109	Edifenphos	2,93
110	Epoxiconazole	2,79

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
111	Eprinomectin	9,25
112	Esprocarb	2,38
113	Etaconazol	2,65
114	Ethametsulfuron-methyl	3,29
115	Ethidimuron	2,36
116	Ethiofencarb	2,91
117	Ethiofencarb sulfone	2,06
118	Ethiofencarb sulfoxide	7,20
119	Ethiolate	3,34
120	Ethion	3,45
121	Ethirimol	2,31
122	Ethofumesate	5,66
123	Ethoprophos	2,37
124	Etofenprox	4,60
125	Etoxazole	2,72
126	Famoxadone	8,90
127	Fenamidone	3,31
128	Fenamiphos	2,26
129	Fenamiphos-sulfone	3,01
130	Fenamiphos-sulfoxide	2,72
131	Fenazaquin	2,70
132	Fenbuconazole	7,16
133	Fenhexamid	8,79
134	Fenobucarb	2,74
135	Fenothiocarb	2,16
136	Fenoxanil	6,67
137	Fenoxaprop-ethyl	2,26
138	Fenoxycarb	3,74
139	Fenpropathrin	9,23
140	Fenpropidin	3,39
141	Fenpropimorph	3,23
142	Fenpyrazamine	3,34
143	Fenpyroximate	5,27
144	Fensulfothion	2,59
145	Fenthion	6,46
146	Fenthion-oxon	2,45
147	Fenthion-oxonsulfone	3,55
148	Fenthion-oxonsulfoxide	2,51
149	Fenthion-sulfone	4,96
150	Fenthion-sulfoxide	2,82
151	Fenuron	2,04
152	Fipronil	4,22
153	Flamprop isopropyl	2,44
154	Flamprop-methyl	2,87
155	Florasulam	8,75
156	Fluazifop	6,34
157	Fluazifop-p-butyl	2,26
158	Fluazinam	3,77
159	Flubendiamide	5,38
160	Fludioxonil	2,92
161	Flufenoxuron	6,53
162	Flumetsulam	2,10
163	Fluometuron	3,09
164	Fluopyram	8,69
165	Fluoxastrobin	2,24
166	Fluridone	3,07

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
167	Flurochloridone	7,49
168	Flutolanil	3,38
169	Flutriafol	3,36
170	Fluxapyroxad	2,02
171	Fomesafen	6,62
172	Forchlorfenuron	5,25
173	Formothion	4,13
174	Furalaxyl	2,38
175	Furathiocarb	2,09
176	Haloxypop-etotyl	3,14
177	Haloxypop-methyl	3,34
178	Heptenophos	3,59
179	Hexaconazole	6,24
180	Hexaflumuron	5,98
181	Hexazinone	2,32
182	Hexythiazox	6,01
183	Imazalil	4,40
184	Imazapyr	9,24
185	Imazaquin	3,03
186	Imibenconazole	7,34
187	Imidacloprid	3,10
188	Indanofan	8,92
189	Indoxacarb	6,91
190	Iodosulfuron-methyl sodium	3,34
191	Ioxynil	8,21
192	Ipconazole	2,70
193	Iprobenfos	6,85
194	Isocarbamid	3,86
195	Isoprocarb	4,35
196	Isopropalin	4,69
197	Isopyrazam	2,93
198	Isoxaben	2,71
199	Isoxathion	3,76
200	Kresoxim-methyl	3,04
201	Lactofen	4,64
202	Lenacil	3,87
203	Linuron	4,00
204	Lufenuron	5,65
205	Malaoxon	3,66
206	Malathion	2,54
207	MCPA	7,00
208	Mecarbam	2,91
209	Mefenacet	6,05
210	Mepanipyrim	2,28
211	Mepronil	2,32
212	Mesosulfuron-methyl	6,03
213	Metaflumizone	9,71
214	Metalaxyl-M	2,36
215	Metconazole	2,58
216	Methacrifos	5,67
217	Methamidophos	6,59
218	Methidathion	4,04
219	Methiocarb	2,37
220	Methiocarb-sulfone	3,72
221	Methiocarb-sulfoxide	4,96
222	Methomyl	6,93

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
223	Metobromuron	5,63
224	Metolachlor	4,06
225	Metosulam	3,17
226	Metoxuron	2,58
227	Metribuzin	8,73
228	Metsulfuron-methyl	3,75
229	Mevinphos	3,07
230	Molinate	5,66
231	Monocrotophos	8,98
232	Monolinuron	2,41
233	Monuron	2,43
234	Myclobutanil	3,82
235	Neburon	6,96
236	Nicosulfuron	2,56
237	Nitenpyram	7,66
238	Nuarimol	3,06
239	Omethoate	8,24
240	Orto (2) phenil phenol	8,86
241	Oxadixyl	9,08
242	Oxamyl	7,94
243	Penconazole	3,92
244	Pendimethalin	5,75
245	Phenmedipham	2,78
246	Phenthoate	3,88
247	Phosalone	6,13
248	Phosmet	3,10
249	Phosphamidon	3,37
250	Phoxim	2,06
251	Phthalide	8,73
252	Pirimicarb	3,34
253	Pirimiphos-ethyl	2,58
254	Pirimiphos-methyl	3,44
255	Primisulfuron-methyl	7,76
256	Prochloraz	4,61
257	Profenofos	2,48
258	Profoxydim	3,50
259	Prometryn	2,38
260	Propachlor	2,40
261	Propanil	8,21
262	Propaquizafop	5,05
263	Propargite	3,75
264	Propazine	5,98
265	Propham	9,13
266	Propiconazole	4,02
267	Propoxur	8,16
268	Propyzamide	5,18
269	Pymetrozine	6,81
270	Pyrazophos	5,06
271	Pyridaben	3,82
272	Pyridaphenthion	5,67
273	Pyridate	4,83
274	Pyrifenox	2,17
275	Pyrimethanil	2,15
276	Pyriproxyfen	2,23
277	Quizalofop-p	8,95
278	Rimsulfuron	3,93

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
279	Sethoxydim	2,75
280	Simetryn	2,01
281	Spinosad A	7,97
282	Spinosad D	3,96
283	Spirodiclofen	8,17
284	Spiroxamine	2,32
285	Sulfluramid	3,61
286	Sulfosulfuron	3,35
287	Tebuconazole	5,66
288	Tebufenozide	3,91
289	Tebufenpyrad	3,17
290	Teflubenzuron	5,04
291	Terbutryn	2,31
292	Tetrachlorvinphos	9,07
293	Tetraconazole	5,45
294	Thiabendazole	2,51
295	Thiacloprid	2,51
296	Thiamethoxam	7,97
297	Thiobencarb	3,76
298	Thiodicarb	6,35
299	Tolyfluanid	5,12
300	Tralkoxydim	4,57
301	Triadimefon	3,31
302	Triadimenol	6,85
303	Triallate	8,80
304	Triasulfuron	5,19
305	Trichlorfon	7,17
306	Trifloxystrobin	2,17
307	Triflumizole	2,53
308	Triflumuron	7,33
309	Triticonazole	3,96
310	Vamidothion	6,11

GC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
311	Acetochlor	9,90
312	Alachlor	9,63
313	Aldrin	9,89
314	Atrazine	9,72
315	Benfluralin	6,30
316	Bifenthrin	7,62
317	Biphenyl	9,40
318	Butralin	7,03
319	Captan	9,70
320	Carbosulfan	8,07
321	Chlorothalonil	9,23
322	Chlorpropham	9,41
323	Chlorpyrifos-methyl	9,13
324	Cyanophos	8,25
325	Deltamethrin	9,79
326	Dichlofluanid	7,19
327	Dicofol	7,99
328	Dieldrin	8,81
329	Dinobuton	9,63
330	Disulfoton	9,21
331	Endrin	9,34
332	Esfenvalerate	9,73

GC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
333	Fenarimol	9,16
334	Fenvalerate	9,35
335	Flumetralin	9,10
336	Folpet	8,33
337	Fonofos	9,97
338	Heptachlor	7,64
339	Iprodione	9,92
340	Metamitron	10,00
341	Nitrapyrin	9,74
342	Oxyfluorfen	6,07
343	Parathion-ethyl	9,66
344	Parathion-methyl	9,69
345	Permethrin, cis-	9,43
346	Permethrin, trans-	9,58
347	Phorate	8,86
348	Propamocarb	9,21
349	Prothiofos	9,12
350	Pyrimidifen	10,60
351	Simazine	10,00
352	Tau-fluvalinate	9,78
353	Terbufos	7,65
354	Tetramethrin	9,73
355	Trifluralin	8,07
356	Vinclozolin	9,02

2.2.3. LC-MS/MS analizi

Limonlarda izlemesi gerçekleştirilen 356 pestisit kalıntısından 310'unun tespitinde ORBITRAP LC-MS/MS cihazı (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) cihazı kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan LC koşulları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. LC çalışma koşulları

Parametre	Kromatografik koşullar
LC sistem	Ultimate 3000 (Thermo Fisher Scientific Bremen, Germany)
Kolon	Accucore Vanquish C-18 (2,1x100 mm; 1,5 µm, Thermo Scientific)
Kolon sıcaklığı	40°C
Enjeksiyon miktarı	10 µl
Akış hızı	0,3 ml dk ⁻¹
Hareketli faz A	%0,1 formik asit, 5 mM amonyum format, su-metanol (98:2, v/v)
Hareketli faz B	%0,1 formik asit, 5 mM amonyum format, metanol-su (98:2, v/v)
Analiz süresi	18 dk

Likit kromatografisinde uygulanan gradient koşullar Tablo 2.3'te sunulmuştur.

Tablo 2.3. LC gradient programı

Zaman (min)	Hareketli faz		Akış hızı (ml dk ⁻¹)
	%A	%B	
0,0	100	0	0,3
0,5	100	0	0,3
7,0	30	70	0,3
9,0	0	100	0,3
12,0	0	100	0,3
12,1	100	0	0,3
18,0	100	0	0,3

Pestisit analizinde uygulanan MS koşulları ise Tablo 2.4'te sunulmuştur.

Tablo 2.4. MS çalışma koşulları

Parametre	Kromatografik koşullar
MS sistemi	Thermo Scientific Q-Exactive Focus Orbitrap MS (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany)
Ionizasyon modu	ESI+/ESI-
Resolution	70,00
Scan range	75-1100 m/z
Sheath gas pressure	32 psi
Auxiliary gas akış hızı	7 l dk ⁻¹
Spray voltage	+2800 V/-2500 V
Capillary temp.	320°C
Vaporizer temp.	295°C

2.2.4. GS-MS/MS analizi

Limonlarda GC ile uyumlu 46 pestisit kalıntısının izlenmesinde GC-MS/MS (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) cihazı kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan GC-MS/MS koşulları Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5. GC çalışma koşulları

Parametre	Kromatografik koşullar
GC sistemi	TSQ 9000 GC-MS/MS (Thermo Fisher Scientific Bremen, Germany)
Kolon	TG-5MS (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm)
Kolon sıcaklığı	40°C
Inlet	75°C
Inlet mode	Splitless (split flow 30 ml dk ⁻¹ , splitless time: 1,5 dk)
Taşıyıcı gaz	Helyum, 1,2 ml dk ⁻¹
Enjeksiyon miktarı	1 µl
Analiz süresi	35 dk

GC'de uygulanan fırın sıcaklık koşulları Tablo 2.6'da sunulmuştur.

Tablo 2.6. Fırın sıcaklık koşulları

Rate (°C dk ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Bekleme (dk)
-	40	1,5
25	90	1,5
25	180	0
5	280	0
10	300	4

Pestisit analizinde uygulanan MS koşulları ise Tablo 2.7'de sunulmuştur.

Tablo 2.7. MS çalışma koşulları

Parametre	Kromatografik koşullar
MS sistemi	Thermo Scientific TSQ-9000 Mass Spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany)
Ionizasyon modu	EI
MS transfer line sıcaklığı (°C)	280
Ion kaynağı sıcaklığı (°C)	280

3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Limonlarda pestisit kalıntılarının izlenmesi amacıyla yürütülen bu çalışmada, Çorum ilinde semt pazarlarından ve çeşitli marketlerden rastgele satın alınan 100 limon örneği ve bu limonlardan elde edilen 100 limon suyu örneğinde 356 adet pestisit kalıntısı GC-MS/MS ve ORBITRAP LC-MS/MS ile belirlenmiştir. İzlemesi gerçekleştirilen 356 adet pestisit kalıntısının hiçbirine taze limon suyu örneklerinde rastlanmamıştır. Diğer yandan, yıkanmamış kabuklu limon örneklerinde (n=100) saptanan pestisitler ve kalıntı miktarları Tablo 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3.1. Limon örneklerinde saptanan pestisitler ve miktarları

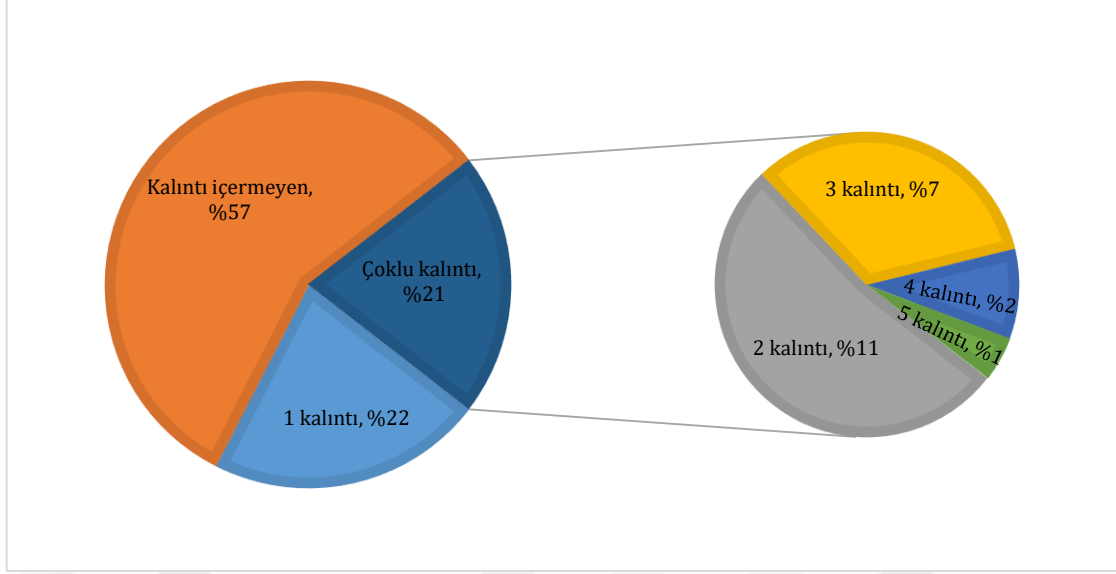
Pestisit	Pestisit tipi	EU MRL (mg kg ⁻¹)	<LOQ örnek (%)	LOQ – MRL örnek (%)	>MRL örnek (%)	Miktar (mg kg ⁻¹)	
						Min.-Maks.	Ortalama
2-phenilphenol	FU ^a	10	99	1	-	0,552	0,552
Acetamiprid	IN ^b	0,9	96	4	-	0,051–0,128	0,090
Azoxystrobin	FU	15	98	2	-	0,040–0,044	0,042
Buprofezin	IN	0,01	-	-	9	0,023–0,076	0,050
Chlorpyrifos ethyl*	FU	0,01	-	-	1	0,073	0,073
Chlorpyrifos methyl*	IN/AC ^c	0,01	-	-	17	0,013–0,098	0,056
Difenoconazole	FU	0,6	99	1	-	0,025	0,025
Imazalil	FU	5	95	5	-	0,419–1,172	0,796
Malathion	FU	2	93	7	-	0,100–0,482	0,291
Metamitron	HB ^d	0,01	90	9	1	0,027–0,118	0,073
Pyrimethanil	FU	8	95	5	-	0,033–0,548	0,290
Prochloraz	FU	0,03	97	-	3	0,089–0,928	0,509
Propiconazole*	FU	0,01	99	-	1	0,040	0,040
Pyriproxyfen	IN	0,6	91	9	-	0,021–0,102	0,061
Pirimiphos methyl	IN	0,01	99	-	1	0,056	0,056
Thiabendazole	FU	7	98	2	-	0,104–0,111	0,108

^aFU: fungusit, ^bIN: insektisit, ^cAC: akarisit, ^dHB: herbisit

*AB’ye göre yasal olmayan aktif madde

Analiz edilen kabuklu limon örneklerinin 57’sinde ölçülebilir herhangi bir pestisit kalıntısı tespit edilemezken, 29 örnekte en az bir adet ölçülebilir pestisit kalıntısı yasal sınırlar içinde bulunmuştur. Diğer yandan 14 kabuklu limon örneğinde saptanan pestisit kalıntı miktarı ilgili pestisit için belirlenmiş olan AB MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

22 kabuklu limon örneğinde yalnızca 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 21 örnekte birden fazla kalıntı tespit edilmiştir (Şekil 3.1). Birden fazla pestisit kalıntısı tespit edilen 21 limon örneğinin 11’inde 2 adet, 7’sinde 3 adet, 2’sinde 4 adet ve 1’inde 5 adet pestisit kalıntısı bulunmuştur. Limon örneklerinde, 13’ü onaylanmış pestisit olan, ölçülebilir konsantrasyonlarda 16 farklı kalıntı tespit edilmiştir. Tespit edilen kalıntıların 9’u fungusit, 6’sı insektisit ve 1’i herbisittir.



Şekil 3.1. Kabuklu limonlarda tespit edilen pestisit kalıntı sayıları

Analiz edilen kalıntılar arasında numunelerde en sık saptanan pestisit %17 bulunma sıklığı ile chlorpyrifos metil insektisitidir. Chlorpyrifos metil 17 kabuklu limon örneğinde 0,013 ile 0,098 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 0,056 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Ülkemizde chlorpyrifos metilin kullanımına 31.12.2021 tarihine kadar izin verilmiş olup bu tarihten sonra kullanımı yasaklanmıştır. AB’de ise ilgili aktif maddenin kullanım ruhsatı 16.04.2020 tarihinde son bulmuştur. Chlorpyrifos metil saptanan 17 örneğin tamamında kalıntı miktarı TKG tarafından belirlenmiş olan 0,01 mg kg⁻¹ MRL değerinin (TKG, 2021) üzerindedir.

Chlorpyrifos, kolinesteraz etki gösteren yaygın bir etki spektrumuna sahip organofosforlu bir insektisittir. Bağcılıkta, tarımda çok çeşitli ürünlerde, ormancılıkta ve hastalık vektörü kontrolünde kullanılmaktadır. Chlorpyrifos metile oral, solunum ve deri yoluyla maruz kalılabilmektedir. Chlorpyrifos metil gibi organofosfat bileşiklerinin yağ dokusunda birikmesi ve sonra tekrar dolaşıma katılması toksisite semptomlarının gecikmesine, sistemik etki süresinin uzamasına ve iyileşme sonrası klinik bulguların tekrarlanmasına neden olabilmektedir (WHO, 2015).

Chlorpyrifos metilin genotoksik potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, gelişimsel nörotoksisite (DNT) çalışmasında DNT için “İstenmeyen Etki Gözlenmeyen Değer (NOAEL)” belirlenemediği, ancak DNT etkileri gözlemlendiği (sıçanlarda test edilen en düşük dozda istenmeyen etkiler görülmüş olup, NOAEL belirlenememiştir) ve bu nedenle chlorpyrifos-metilin sağlık açısından endişe verici olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca, gelişim sırasında chlorpyrifos ve/veya chlorpyrifos metile maruz kalma ile çocuklarda olumsuz nörogelişimsel sonuçlar arasında bir korelasyon bulunduğunu gösteren epidemiyolojik kanıtlar olduğundan, chlorpyrifos metil kullanımı onay süresi Ocak 2020’de sona ermiştir. Diğer yandan, AB

toksikolojik verilerin yetersizliği nedeniyle chlorpyrifos/chlorpyrifos metil için herhangi bir “Kabul Edilebilir Günlük Alım” (ADI) ve “Akut Referans Doz” (ARfD) değeri belirlememiştir (EFSA, 2019a).

Kabuklu limon örneklerinde analiz edilen kalıntılar arasında ikinci en sık saptanan pestisit (%10) metamitron herbisitidir. Metamitron 10 kabuklu limon örneğinde 0,027 ile 0,118 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 0,073 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Limon örneklerinin yalnızca birinde saptanan metamitron miktarı (0,118 mg kg⁻¹) TGG ve AB MRL'nin (0,1 mg kg⁻¹) üzerinde bulunmuştur.

Metamitronun hızla ve neredeyse tamamen emildiği belirtilmiştir. Memelilerde yapılan araştırmalarda metamitronun oral yolla orta derece (LD₅₀: 1.183 mg kg⁻¹ v.a.), deri yoluyla ise çok düşük derecede toksisiteye sahip olduğu vurgulanmıştır (LD₅₀ >5.000 mg kg⁻¹ v.a.). Metamitronun orta düzeyde soluma toksisitesine neden olduğu, sıçanlarda soluma toksisitesinin ortalama öldürücü konsantrasyonunun (LC₅₀) 3,17 mg l⁻¹ olduğu belirtilmektedir. Kısa dönem toksisite çalışmalarında ise köpeklerde hematolojik etkiler gösterdiği gözlemlenmiştir. Diğer yandan, metamitronun gözlerde ve ciltte tahrişe neden olmadığı ve herhangi bir cilt hassaslaştırma potansiyeli göstermediği vurgulanmıştır. Metamitronun ayrıca, genotoksik etki göstermediği, üreme sistemi üzerine toksik etki ve tümör oluşumuna neden olmadığı bildirilmiştir. Vücutta birikme potansiyeli olmaması, hızlı bir şekilde metabolize edilmesi ve düşük dermal toksisiteye sahip olması nedeniyle ülkemizde ve AB'de kullanım onayı olan metamitronun ADI değeri 0,03 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹, ARfD değeri ise 0,1 mg kg⁻¹ v.a.'dır (EFSA, 2008).

Buprofezin ve pyriproxyfen insektisitleri kabuklu limon örneklerinin %9'unda saptanmıştır. Limon örneklerinde tespit edilen buprofezin miktarı 0,023-0,076 mg kg⁻¹ (ortalama 0,050 mg kg⁻¹) arasında değişiklik göstermiş olup, bu değerlerin tamamı ilgili MRL'nin (0,01 mg kg⁻¹) üzerindedir. Pyriproxyfen ise 9 kabuklu limon örneğinde 0,021-0,102 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 0,061 mg kg⁻¹) tespit edilmiş olup, örneklerin hiçbirinde ilgili MRL (0,6 mg kg⁻¹) değeri aşılmamıştır.

Buprofezinin sağlık üzerine etkileri 2010 yılında EFSA Bitki Koruma Ürünleri ve Kalıntıları Panelinde (PPR) tartışılmış olup, genotoksik etkisinin olmadığı ve kemik iliği üzerindeki *in vivo* mikronükleus testinin yorumlanamaz olduğu bildirilmiştir. Panelde, uzun süreli toksisite/karsinojenik çalışmalar da yeniden değerlendirmiş ve buprofezinin farelerde karsinojen olmadığı sonucuna varılmıştır. Buprofezinin herhangi bir üreme toksisitesi potansiyeli göstermediği, memelilerde nörotoksisiteyi indüklemediği ve teratojenik olarak herhangi bir sınıflandırmaya dahil olmadığı belirtilmiştir (EFSA, 2010a).

Pyriproxyfen ise 2019 yılında gerçekleştirilen EFSA PPR'de değerlendirilmiş olup, farelerde ağızdan, deriden veya solunum yoluyla uygulandığında düşük bir akut toksisite gösterdiği bildirilmiştir. Ülkemizde ve AB'de ruhsatlı olarak kullanılan pyriproxyfenin *in vitro* ve *in vivo*

koşullarda yapılan çalışmalarda genotoksik etki göstermediği saptanmıştır. Pyriproxyfenin orta ve yüksek dozlarda karaciğer ağırlığı artışı ve böbreklerde histopatolojik değişikliklere neden olduğu gözlemlenmesine karşın, sonuçların sınıflandırma önermek için yeterli olmadığı ve karsinogenik olma ihtimalinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır (EFSA, 2019b).

Kabuklu limon örneklerinde rastlanan diğer bir pestisit türü %7 bulunma sıklığıyla malathion insektisittir. Malathion 0,100-0,482 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 0,291 mg kg⁻¹) tespit edilmiş olup, örneklerin hiçbirinde ilgili MRL seviyelerini aşmamıştır.

Malathionun sağlık açısından etkileri üzerine yapılan bir araştırmada, sıçanlarda oral yolla orta derecede (LD₅₀: 1.778 mg kg⁻¹ v.a) toksik olduğu, deri (LD₅₀ >2.000 mg/kg v.a.) veya solunum yoluyla (LC₅₀ >5 mg l⁻¹) alındığında ise toksik olmadığı vurgulanmıştır. Malathionun cildi ve gözleri tahriş etmediği ancak cildi hassaslaştırdığı bildirilmiştir. *In vivo* koşullarda yapılan çalışmalarda genotoksik etki göstermediği saptanmıştır. Sıçanlar üzerinde yapılan uzun süreli toksisite çalışmalarında ise malathionun en yüksek doz seviyelerinde burun ve karaciğer tümörlerine neden olduğu belirlenmiş olup, karsinogenik açıdan herhangi bir sınıflandırma yapılmamıştır. Malathionun ADI değeri 0,03 mg kg⁻¹, ARfD değeri ise 0,3 mg kg⁻¹ v.a olarak belirlenmiştir (EFSA, 2009).

Imazalil fungusiti kabuklu limon örneklerinin %5'inde ölçülebilir konsantrasyonun üzerinde tespit edilmiştir. Kabuklu limon örneklerinde saptanan imazalil miktarı 0,419-1,172 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir. Örneklerde saptanan ortalama imazalil miktarı 0,796 mg kg⁻¹ olup, örneklerin hiçbirinde ilgili AB MRL değerini (5 mg kg⁻¹) aşmamıştır.

Memelilerde yapılan çalışmalarda, imazalilin solunum (sıçanlarda LC₅₀: 1,84 mg l⁻¹) ve oral (sıçanlarda LD₅₀: 227 mg kg⁻¹ v.a.) yolla alındığında toksik etki gösterdiği, deri toksisitesinin ise düşük (sıçanlarda LD₅₀ >2.000 mg kg⁻¹ v.a.) olduğu belirtilmiştir. Cildi tahriş edici veya hassaslaştırıcı olmadığı ancak gözleri ciddi derecede tahriş ettiği vurgulanmıştır. Tekrarlanan oral maruziyetten sonra, etkiler esas olarak karaciğerde saptanmış olup, biyokimyasal parametrelerde değişiklik, organ ağırlığında artış, hücre hipertrofisi ve histopatolojik değişiklikler görülmüştür. Imazalilin genotoksisite sonuçları negatif olup, sıçanlarda uzun süreli toksisite ve karsinogenisite çalışmalarında, yüksek dozlarda (~60 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹) karaciğer ve tiroid tümörlerine neden olduğu bildirilmiştir. Ancak insanlarda bu sonuçlar tiroid için negatif, karaciğer için belirsizdir. Tavşanlarda yapılan çalışmalarda imazalilin üreme için toksik etki göstermediği veya teratojenik özelliğe sahip olmadığı saptanmıştır. Imazalilin ADI değeri 0,025 mg kg⁻¹, ARfD değeri ise 0,05 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir (EFSA, 2010b).

Benzer şekilde, pyrimethanil fungusiti de kabuklu limon örneklerinin yalnızca 5'inde saptanmıştır. Kabuklu limon örneklerinde tespit edilen pyrimethanil miktarı 0,033-0,548 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiş olup, örneklerin hiçbirinde ilgili AB MRL seviyesini (8 mg kg⁻¹) aşmamıştır. Kabuklu limon örneklerindeki ortalama pyrimethanil miktarı ise 0,290 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

Sıçanlar üzerinde yapılan çalışmalarında pyrimethanilin oral uygulamadan sonra hızla emildiği ve idrarla atıldığı, vücutta birikme potansiyelinin olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, oral (LD_{50} : 4.149 mg kg⁻¹ v.a.), deri (LD_{50} >5.000 mg kg⁻¹ v.a.) ve solunum (LC_{50} >1,98 mg l⁻¹) yoluyla maruz kalındığında düşük akut toksik etki gösterdiği vurgulanmıştır. Tavşanlarda yapılan çalışmalarda ise gözleri ve cildi tahriş edici veya hassaslaştırıcı olmadığı belirtilmiş olup, akut toksisite için sınıflandırmanın gerekli olmadığına karar verilmiştir. Kısa süreli toksisite çalışmaları sonucunda, sıçanlarda hedef organın karaciğer (ağırlık artışı, hipertrofi) ve troid (foliküler epitel hipertrofisi ve kolloid tükenmesi) olduğu, köpeklerde ise klinik belirtilerin vücut ağırlığı artışında gecikme ve hematolojik ve biyokimyasal parametrelerde değişikliğe neden olduğu gözlemlenmiştir. Pyrimethanilin genotoksik, mutajenik ve teratojenik etkisine rastlanmamış olup, ADI değeri 0,017 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (EFSA, 2006b).

Tespit edilen diğer bir pestisit türü %4 bulunma sıklığıyla acetamiprid insektisittir. Acetamidrid kabuklu limon örneklerinde 0,051, 0,062, 0,072 ve 0,128 mg kg⁻¹ miktarlarında saptanmış olup, örneklerin hiçbirinde ilgili AB MRL (0,9 mg kg⁻¹) değerini aşmamıştır. Kabuklu limon örneklerinde bulunan ortalama acetamiprid miktarı ise 0,090 mg kg⁻¹dir.

Memeli toksisitesi üzerine yapılan araştırmalarda acetamipridin vücutta birikme potansiyelinin olmadığı bildirilmiştir. Genotoksik etki gösterme olasılığının düşük olduğu *in vivo* araştırmalarla belirlenmiştir. Sıçanlar üzerine uzun süreli toksisite çalışmaları sonucunda dişilerde vücut ağırlığında azalmaya, erkeklerde ise karaciğerde histopatolojik değişikliklere yol açtığı ortaya konmuştur. Karsinojen etkiler için NOAEL, meme bezinde artan adenokarsinom insidansına dayalı olarak günde 7,1 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir. Acetamidridin, endokrin bozucu olma ihtimalinin olmadığı vurgulanmış olup, üreme toksisitesi çalışmalarında herhangi bir spesifik olumsuz etki gözlenmemiştir. Bunun yanı sıra, nörotoksisite ve immünotoksisite çalışmalarında, hiçbir bulguya rastlanmamıştır. Acetamidridin ADI değeri 0,025 mg kg⁻¹, ARfD değeri ise 0,025 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir (EFSA, 2016a).

Kabuklu limon örneklerinde tespit edilen diğer bir fungusit ise prochlorazdır. Bu fungusit 3 kabuklu limon örneğinde 0,089, 0,286 ve 0,928 mg kg⁻¹ konsantrasyonlarında tespit edilmiş olup, örneklerin tümü ilgili AB MRL seviyesinin (0,03 mg kg⁻¹) üzerinde bulunmuştur. Kabuklu limon örneklerinde ortalama prochloraz kalıntı miktarı 0,509 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Prochlorazın sıçanlarda oral maruziyet sonrasında hızla emildiği ve atıldığı gözlenmiş olup, vücutta birikme eğilimi gösterdiğine dair bir kanıt bulunamamıştır. Dermal ve soluma yoluyla maruziyet sonrasında düşük akut toksisite gösterdiği, oral yolla alındığında ise daha zararlı olduğu bildirilmektedir. Fareler ve köpeklerle yapılan kısa süreli toksisite çalışmalarında prochlorazın karaciğerde (karaciğer boyutu ve ağırlığında artış) ve prostatta kritik etkileri gözlenmesine karşın, genotoksik potansiyelinin bulunmadığı vurgulanmıştır. Benzer şekilde, uzun süreli çalışmalarında da karaciğerde kritik etkiler (artan karaciğer ağırlığı ve

histopatoloji) gözlenmiştir. Erkek ve dişi farelerde 7,5 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹ doz seviyesinde hepatosellüler tümörler gözlemlenmesine karşın, insanlar üzerindeki etkisi kesin olarak belirlenememiştir. Sıçanlarla yapılan iki multijenerasyon çalışmasında ise prochloraz uygulamasını takiben üreme performansında düşüş görülmüştür. Vücut ağırlığında azalma ve vücut ağırlığı artışı üzerindeki etkiler, artan karaciğer ağırlığı, ölüm ve uzamış gebelik süresi ile ilişkilendirilmiştir. Prochlorazın teratojenik ve nörotoksik etkisine dair bir kanıt bulunamamıştır. ADI değeri 0,01 mg kg⁻¹, ARfD değeri ise 0,025 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir (EFSA, 2011).

Azoxystrobin ve thiabendazole fungusitleri 2'şer kabuklu limon örneklerinde ilgili AB MRL seviyelerini aşmayacak konsantrasyonlarda belirlenmiştir. Kabuku limon örneklerinde saptanan azoxystrobin miktarları 0,040 ve 0,044 mg kg⁻¹ iken, thiabendazole miktarları 0,104 ve 0,111 mg kg⁻¹'dir. Bunun yanı sıra, 1'er limon örneğinde 2-phenil phenol (0,552 mg kg⁻¹), pirimiphos metil (0,056 mg kg⁻¹), difenoconazole (0,025 mg kg⁻¹), chlorpyrifos etil (0,073 mg kg⁻¹) ve propiconazole (0,040 mg kg⁻¹) kalıntısına rastlanmıştır. Kabuklu limon örneklerinde rastlanan bu kalıntılardan pirimiphos metil, chlorpyrifos etil ve propiconazole miktarları ilgili AB MRL değerlerinin üzerinde bulunurken, 2-phenil phenol ve difenoconazole miktarları ilgili AB MRL değerlerinin altındadır. Bu kalıntılardan propiconazole ve chlorpyrifos etilin kullanım ruhsatı ülkemizde sırasıyla 31.12.2020 ve 21.05.2020 tarihlerinde son bulmuştur.

Tüketime sunulan limonlarda pestisit kalıntıları ile ilgili ülkemizde oldukça sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır. Azar ve Kivan (2009) tarafından Bursa'da gerçekleştirilen bir çalışmada, limonlarda tespit edilen pestisit kalıntısı sıklığı, bu tez kapsamında limonlarda tespit edilen pestisit kalıntısı sıklığının (%43) yaklaşık iki katıdır. Araştırmacılar analiz ettikleri 36 limon örneğinin %83'ünde (30 örnek) 8 farklı pestisit (chlorpyrifos-ethyl, buprofezin, carbofuran, methidathion, bromopropylate, parathion-methyl, cypermethrin ve dicofol) tespit etmişlerdir. Araştırmacılar chlorpyrifos etil kalıntısının limonlarda en sık rastlanan pestisit olduğunu ve 5 limon örneğinde chlorpyrifos etil miktarının ilgili MRL değerini %4 ile %32 arasında değişen miktarlarda aştığını vurgulamışlardır.

Benzer şekilde, 2010-2012 yılları arasında Ege Bölgesi'nden toplanan limonlarda 186 pestisit kalıntısının izlendiği bir çalışmada, 39 limon örneğinin 28'inde (%72) 12 farklı pestisit kalıntısına (2,4-D, acetamiprid, bromopropylate, carbendazim/benomyl, chlorpyrifos, hexythiazox, imazalil, pyridaben, pyrimethanil, pyriproxyfen, tebuconazole ve thiabendazole) rastlanmıştır. Chlorpyrifos limonlarda en sık saptanan kalıntı (0,01-0,16 mg kg⁻¹) olarak ön plana çıkmıştır. Bununla birlikte limon örneklerinin 3'ünde bromopropylate, 2'sinde imazalil ve 6'sında tebuconazole miktarı ilgili TGK MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur (Bakırcı ve ark., 2014).

Bu konuda Konya'da gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise, analiz edilen 4 limon örneğinden yalnızca birinde (%25) izlemesi gerçekleştirilen 203 pestisit kalıntısından yalnızca chlorpyrifos (0,017 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir (Ersoy ve ark., 2011).

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar Muğla ili Ortaca Bölgesi'nde yetiştiriciliği yapılan turuncgiller üzerine gerçekleştirilen bir yüksek lisans çalışmasında bulunan verilerle benzerlik göstermektedir. Araştırmacı 23 limon örneğinin 9'unda (%39) kullanımı yasal olmayan chlorpyrifos (0,010-0,043 mg kg⁻¹) tespit etmiş olup, saptanan chlorpyrifos miktarı örneklerin 5'inde MRL sınırını aşmıştır (Dinçay, 2015).

Kaya ve Tuna (2019) tarafından oldukça sınırlı sayıda (n=3) limon örneğiyle gerçekleştirilen bir çalışmada ise, İzmir ili Bornova, Buca ve Karşıyaka ilçeleri halk pazarlarından rastgele satın alınan limonlarda 300 adet pestisit kalıntısının izlemesi gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar limonlarda chlorpyrifos (0,038 mg kg⁻¹) cypermethrin (0,037 mg kg⁻¹) imazalil (0,013 mg kg⁻¹) pyriproxyfen (0,063 mg kg⁻¹) buprofezin (0,048 mg kg⁻¹) ve fenvalarate/esfenvalarate (0,013 mg kg⁻¹) kalıntılarını tespit etmişlerdir.

Limonlarda pestisit kalıntıları ile ilgili olarak farklı ülkelerde gerçekleştirilmiş bazı araştırmalar da bulunmaktadır. 2000-2001 yılları arasında Danimarka'da gerçekleştirilen bir araştırmada 73 limon örneğinin 9'unda (%12) ilgili MRL değerlerinin üzerinde chlorpyrifos, diazinon, dicofol, endosulfan ve mecarbam kalıntıları tespit edilmiştir (Poulsen ve Andersen, 2003).

2004-2011 yılları arasında Danimarka'da gerçekleştirilen diğer bir izleme çalışmasında, analiz edilen 388 limon örneğinin 376'sında (%97) 39 farklı pestisit kalıntısına rastlanmış olup, %1'i ilgili MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur. Örneklerin %79'unda birden fazla kalıntı tespit edilmiş olup, en fazla saptanan pestisitlerin imazalil ve chlorpyrifos olduğu vurgulanmıştır (Poulsen ve ark., 2017).

İtalya'da Calvaruso ve ark. (2020) tarafından yapılan bir araştırmada 20 limon kabuğu örneğinin 12'sinde (%60) yüksek sistemik etkiye sahip bir fungusit olan fenhexamide 0,066 mg kg⁻¹'a varan miktarlarda rastlanmıştır.

EFSA, AB ülkelerinde tüketime sunulan limonlar da dahil olmak üzere pek çok tarımsal ve hayvansal ürünlerde pestisit kalıntıları izleme programı sonuçlarını her yıl yayımlamaktadır. EFSA tarafından 2015 yılında yayımlanan "2013 yılı gıdalarda bulunan pestisit kalıntıları"na ilişkin AB raporuna göre 1.108 limon örneğinin 199'unda (%18) yalnızca 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 519'unda (%47) çoklu pestisit kalıntısı saptanmıştır. Çoklu kalıntıların %19,5'ini 2 adet, %13,1'ini 3 adet, %6,9'unu 4 adet, %3,8'ini 5 adet ve %3,6'sını 5'ten fazla kalıntı oluşturmaktadır. Rapora göre Arjantin'den ithal edilen 6 limon örneğinin tamamında ilgili AB MRL değerinin (0,7 mg kg⁻¹) üzerinde, 0,74-1,5 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda carbendaizim tespit edilmiştir (EFSA, 2015).

Bu rapordan bir yıl sonra yayımlanan "2014 yılı gıdalarda bulunan pestisit kalıntıları"na ilişkin AB raporunda, 954 limon örneğinin 144'ünde (%15,1) 1 adet pestisit kalıntısına rastlandığı 536'sında (%56,5) ise çoklu pestisit kalıntısı tespit edildiği bildirilmiştir. Limonlarda bulunan çoklu kalıntıların %15,6'sının 2 adet, %15,3'ünün 3 adet, %12,5'inin 4 adet, %6,9'unun 5 adet

ve %5,9'unun 5'ten fazla kalıntıdan oluştuğu belirtilmiştir (EFSA, 2016b). Benzer şekilde, 2015 yılı verilerine göre; 768 limon örneğinin 123'ünde (%16) 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 368'inde (%48) çoklu pestisit kalıntısı saptanmıştır. Çoklu kalıntıların %17'sini 2 adet, %12'sini 3 adet, %10'unu 4 adet ve %5'ini 5 adet kalıntı oluşturmuştur (EFSA, 2017).

EFSA tarafından 2018 yılında yayımlanan raporda, 2017 yılı raporuna göre izlemesi gerçekleştirilen limon örneği sayısının yaklaşık 2 katı örneğe ait analiz sonucu verilmiştir. Analizi gerçekleştirilen 1.506 limon örneğinin 239'unda (%16) yalnızca 1 adet pestisit kalıntısı, 961'inde (%64) ise çoklu pestisit kalıntısı belirlenmiştir. Bu limon örneklerinde tespiti yapılan çoklu kalıntıların %18,4'ünü 2 adet, %17,9'unu 3 adet, %13,9'unu 4 adet, %6,8'ini 5 adet ve %6,8'ini 5'ten fazla kalıntı oluşturmuştur. Aynı raporda, Türkiye'den ithal edilen 727 limon örneğinin 64'ünde (%8,8) kullanımı uygun olmayan pestisit kalıntısına rastlandığı vurgulanmıştır (EFSA, 2018).

EFSA tarafından 2019 yılında yayımlanan "2017 yılı gıdalarda bulunan pestisit kalıntıları"na ilişkin AB raporuna göre 2.431 limon örneğinin 309'unda (%18) 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 1.539'unda (%63) çoklu pestisit kalıntısı saptanmıştır. Çoklu kalıntıların %16'sını 2 adet, %18'ini 3 adet, %15'ini 4 adet, %8'ini 5 adet ve %7'sini 5'ten fazla kalıntı oluşturmuştur. Bu raporda, Türkiye'den ithal edilen limonların %1,7'sinin ilgili MRL değerlerinin üzerinde kalıntı içerdiğine de yer verilmiştir (EFSA, 2019c).

2020 yılında yayımlanan EFSA raporunda 2.458 limon örneğinin 307'sinin (%12) 1 adet, 1.673'ünün (%68) ise birden fazla kalıntı içerdiği bildirilmiştir. Limon örneklerinin %16'sı 2 adet, %20'si 3 adet, %19'u 4 adet, %10'u 5 adet ve %4'ü 5'ten fazla kalıntı içermiştir. 112 örnekte (%6) tespit edilen kalıntı miktarı ilgili MRL sınırının üzerinde bulunmuştur. Bu raporda ayrıca, Türkiye orijinli ithal edilen 1731 limon örneğinin 30'unda (%1,2) kullanımına onay verilmeyen pestisit kalıntısı bulunduğu bildirilmiştir (EFSA, 2020).

EFSA tarafından son olarak 2021 yılında yayımlanan raporda 1.863 limon örneğine ait analiz sonuçları özetlenmiştir. Limon örneklerinin 297'sinde (%16) 1 adet pestisit kalıntısına, 1.185'inde (%64) ise çoklu pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Limonlardaki çoklu kalıntıların %18,7'sini 2 adet, %16'sını 3 adet, %14,2'sini 4 adet, %8,2'sini 5 adet ve %6,5'ini 5'ten fazla kalıntı oluşturmuştur. Limon örneklerinin 112'sinde (%6) tespit edilen pestisit kalıntıları, ilgili MRL sınırının üzerinde tespit edilmiştir. Aynı raporda 669/2009 sayılı tüzük (EC) kapsamında ithalat kontrollerine ilişkin sonuçlara göre Türkiye'den ithal edilen 988 limonun 82'sinin (%8) kullanımı uygun olmayan pestisit içerdiği bildirilmiştir (EFSA, 2021b).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, Çorum ilinde çeşitli satış noktalarında tüketime sunulan 100 kabuklu limon ve bu limonlardan elde edilen limon suyu örneklerinde (n=100) 356 adet pestisit etken maddesinin kalıntı durumunu belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Limon suyu örneklerinin hiçbirinde etken madde tespit edilemezken, kabuklu limon örneklerinin 43'ünde 16 farklı pestisit çeşidine rastlanmıştır. Kabuklu limon örneklerinde tespit edilen kalıntıların 9'u fungusit, 6'sı insektisit ve 1'i herbisittir.

Pestisit tespit edilen kabuklu limon örneklerinin 22'sinde yalnızca 1 adet kalıntıya rastlanırken, 21'inde birden fazla etken madde ölçülebilir miktarlarda saptanmıştır. Analiz edilen pestisitler içerisinde %17 bulunma sıklığı ile chlorpyrifos metil, %10 ile metamitron ve %9'ar bulunma sıklıkları ile buprofezin ve pyriproxyfen limonlarda en sık rastlanan pestisitler olarak ön plana çıkmıştır.

100 kabuklu limon örneğinin 17'sinde ülkemizde 2021 yılı sonuna kadar ruhsatlı olan, AB'de ise Nisan 2020 tarihinde kullanımı yasaklanmış olan chlorpyrifos metil bulunmuş olup, örneklerin tamamında TGK MRL'nin üzerinde tespit edilmiştir. Kabuklu limon örneklerinde saptanan chlorpyrifos metil, metamitron, buprofezin ve pyriproxyfen miktarları sırasıyla 0,013-0,098 mg kg⁻¹, 0,027-0,118 mg kg⁻¹, 0,023-0,076 mg kg⁻¹ ve 0,021-0,102 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir.

Kabuklu limon örneklerinde ayrıca, malathion (%7; 0,100-0,482 mg kg⁻¹), imazalil (%5; 0,419-1,172 mg kg⁻¹), pyrimethanil (%5; 0,033-0,548 mg kg⁻¹), acetamiprid (%4; 0,051-0,128 mg kg⁻¹), prochloraz (%3; 0,089-0,928 mg kg⁻¹), azoxystrobin (%2; 0,040-0,044 mg kg⁻¹), thiabendazole (%2; 0,104-0,111 mg kg⁻¹), 2-phenil phenol (%1; 0,552 mg kg⁻¹), chlorpyrifos etil (%1; 0,073 mg kg⁻¹), difenoconazole (%1; 0,025 mg kg⁻¹), pirimiphos metil (%1; 0,056 mg kg⁻¹) ve propiconazole (%1; 0,040 mg kg⁻¹) kalıntılarına rastlanmıştır. Bu kalıntılardan chlorpyrifos etilin kullanım ruhsatı 21.05.2020 tarihinde, propiconazole'nin ruhsatı ise 31.12.2020 tarihinde son bulmuştur. En az bir çeşit pestisit kalıntısı tespit edilen 43 kabuklu limon örneğinden 25'i MRL değerlerinin üzerinde kalıntı içermektedir.

Bu sonuçlar, limonlarda pestisit kalıntılarının önemli bir sorun olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, 2021 yılında RASFF sisteminde pestisit kalıntısı saptanan Türkiye orijinli toplam 292 meyve-sebzenin 35'inin (%12) limon kaynaklı olması da konunun üzerinde ciddiyetle durulması gerektiğini göstermektedir. 3 Kasım 2021 tarihli AB Resmi Gazetesi'nde yayımlanan kararda, RASFF bildirimlerden elde edilen veriler ve üye devletler tarafından gerçekleştirilen resmi kontrollere ilişkin sonuçlar doğrultusunda, Türkiye'den ithal edilen limonlardaki pestisit kalıntılarında kaynaklanan sağlık risklerinin ortaya çıkması nedeniyle resmi kontrollerin %20'ye kadar artırılması gerektiği bildirilmiştir.

Bu nedenle, limonlar da dahil olmak üzere turuncgil ve diğer meyve sebze ürünlerinin ihracatında sorun yaşamamak ve ülkemizde yaşayan insanların güvenilir gıdaya ulaşmalarını

sağlamak amacıyla tarım ürünlerinin kalıntı izlemelerinin Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü başta olmak üzere yetkili otoritelerce düzenli olarak yapılması büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte, pestisit kalıntıları kaynaklı tehlikelerin önlenmesi ve sağlık üzerine olumsuz etkilerinin en aza indirilmesi amacıyla;

- Üreticiler, pestisitlerin güvenli bir şekilde nasıl kullanılması gerektiği konusunda eğitilmelidir.
- Pestisit kullanımı ile hasat zamanı arasında bulunması gerekli olan süre her pestisit ve her ürün grubu için spesifik olarak tespit edilmeli ve bu konuda üreticiler aydınlatılmalıdır.
- Üreticilere pestisit kullanımını düzenlemeleri tavsiye edilmeli ve toprakta aşırı yük olan alanlarda uygulamadan kaçınmaları konusunda gerekli bilgilendirmeler yapılmalıdır.
- Üreticiler, pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki potansiyel tehlikeleri konusunda eğitilmeli ve kişisel koruyucu donanım kullanmaları tavsiye edilmelidir.
- Zararlılarla mücadelede pestisitlere alternatif olarak biyolojik kökenli mücadele (biyopestisit) yöntemlerinin kullanılabilirliği araştırılmalı ve geliştirilerek yaygınlaştırılmalıdır.
- Ülkemizde tüketime sunulan yaş meyve-sebze ürünleri başta olmak üzere gıda ürünlerinde yüksek polar özellik gösteren pestisit kalıntıları da izleme programlarına dahil edilmelidir.
- Farklı yaş gruplarında pestisitlere maruz kalma ve risk değerlendirmeleri yapılmalıdır.
- Pestisit maruziyetini dolayısıyla da insan sağlığına zararlı etkilerini azaltmak amacıyla tüketiciler, sebze ve meyveleri uygun bir şekilde yıkamaları konusunda bilgilendirilmelidir.
- Gıda ürünlerinde yüksek polar özellik gösteren kalıntılar da dahil olmak üzere çoklu pestisit kalıntılarının belirlenmesine yönelik olarak analiz yöntemleri geliştirilmeli/iyileştirilmelidir.
- Gıdalardaki pestisit kalıntılarının zararlı etkilerini ortadan kaldırmak amacıyla uygulanacak çalışmalar desteklenmeli ve elde edilen araştırma sonuçları kamuoyu ile paylaşılmalıdır. Yapılan araştırmalarla ülkemizde tarımsal üretimin kalıntı durumu ile ilgili elde edilen bilgiler otoritelere sunulularak üreticilerin bilgilendirilmesi ve eksikliklerin giderilmesi sağlanmalıdır.

KAYNAKÇA

Akashe, M.M., Pawade, U.V., Nikam, A.V. (2018). Classification of pesticides: a review. *International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy*, 9(4), 144-150.

Alireza, S., Awang, Y.B., Juraimi, A.S., Othman, R. (2013). Growth and physiological responses of 'Persian' lime and 'Mayer' lemon to salinity stress. *Acta Horticulture*, 979, 755-761.

Al-Nasir, F.M., Jiries, A.G., Al-Rabadi, G.J., Alu'datt, M.H., Tranchant, C.C., Al-Dalain, S.A., Al-Dmour, R.S. (2020). Determination of pesticide residues in selected citrus fruits and vegetables cultivated in the Jordan Valley. *LWT*, 123, 109005.

Altıkat, A., Turan, T., Torun, F.E., Bingül, Z. (2009). Türkiye'de pestisit kullanımı ve çevreye olan etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(2), 87-92.

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D., Schenck, F.J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC international*, 86(2), 412-431.

Azar, İ., Kıvan, M. (2009). Bursa'da pazardan alınan limonlarda bazı insektisit kalıntılarının belirlenmesi. *Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi Bildirileri*, p.16, 15-18 Temmuz, Van.

Bakırcı, G.T., Acay, D.B.Y., Bakırcı, F., Ötleş, S. (2014). Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. *Food Chemistry*, 160, 379-392.

BATEM. (2020a). Altıntop Yetiştiriciliği. Erişim tarihi: 02.09.2021
<https://arastirma.tarimorman.gov.tr/batem/Belgeler/Kutuphane/Teknik%20Bilgiler/Alt%C4%B1ntop%20Yeti%C5%9Ftiricili%C4%9Fi.pdf>.

BATEM. (2020b). Limon Yetiştiriciliği. Erişim tarihi: 02.09.2021
<https://arastirma.tarimorman.gov.tr/batem/Belgeler/Kutuphane/Teknik%20Bilgiler/Limon%20Yetiştiriciliği.pdf>.

Bertomeu-Sánchez, J.R. (2019). Introduction. Pesticides: past and present. *HoST-Journal of History of Science and Technology*, 13(1), 1-27.

Bolognesi, C., Merlo, F.D. (2019). Pesticides: human health effects. In *Encyclopedia of Environmental Health*, Nriagu, J. (Ed.), pp. 1-16, Elsevier.

Calvaruso, E., Cammilleri, G., Pulvirenti, A., Lo Dico, G.M., Lo Cascio, G., Giaccone, V., Ferrantelli, V. (2020). Residues of 165 pesticides in citrus fruits using LC-MS/MS: a study of the pesticides distribution from the peel to the pulp. *Natural Product Research*, 34(1), 34-38.

Cerioni, L., Sepulveda, M., Rubio-Ames, Z., Volentini, S.I., Rodríguez-Montelongo, L., Smilanick, J.L., Rapisarda, V.A. (2013). Control of lemon postharvest diseases by low-toxicity salts combined with hydrogen peroxide and heat. *Postharvest Biology and Technology*, 83, 17-21.

Costa, L.G. (1987). Toxicology of pesticides: a brief history. In *Toxicology of Pesticides*, pp. 1-10, Springer, Berlin, Heidelberg.

- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A. (2005). Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongre*, pp. 629-648, 3-7 Ocak, Ankara,
- Del Río, J.A., Fuster, M. D., Gómez, P., Porrás, I., García-Lidón, A., Ortuño, A. (2004). Citrus limon: a source of flavonoids of pharmaceutical interest. *Food Chemistry*, 84(3), 457-461.
- Dinçay, O. (2015). *Muğla İli Ortaca Bölgesi Turunçgil Ekosistemlerinde Kullanılan İnsektisitlerin Tayini*, (Yüksek Lisans Tezi), Muğla: Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- El-Otmani, M., Ait-Oubahou, A., Zacarías, L. (2011). *Citrus spp.: orange, mandarin, tangerine, clementine, grapefruit, pomelo, lemon and lime*. In *Postharvest biology and technology of tropical and subtropical fruits*, Yahia, E.M. (Ed.), pp. 437-516, Woodhead Publishing, Cambridge, UK.
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L. Ş., Erdoğan, E. (2011). Bazı tropikal ve subtropikal meyve türlerinde pestisit kalıntıları. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 25(2), 81-88.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2006a). Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the Commission related to DDT. *The EFSA Journal*, 433, 1-69.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2006b). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pyrimethanil. *EFSA Scientific Report*, 61, 1-70.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2008). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metamitron. *EFSA Scientific Report*, 185, 1-95.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2009). Conclusion on pesticide peer review regarding the risk assessment of the active substance malathion. *EFSA Journal*, 7(7), 333.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2010a). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance buprofezin. *EFSA Journal*, 8(6), 1624.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2010b). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance imazalil. *EFSA Journal*, 8(3), 1526.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2011). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance prochloraz. *EFSA Journal*, 9(7), 2323.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2015). The 2013 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 13(3), 4038.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2016a). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance acetamiprid. *EFSA Journal*, 14(11), 4610.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2016b). The 2014 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 14(10), 4611.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2017). The 2015 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 15(4), 4791.

- European Food Safety Authority (EFSA). (2018). The 2016 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 16(7), 5348.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2019a). Updated statement on the available outcomes of the human health assessment in the context of the pesticides peer review of the active substance chlorpyrifos-methyl. *EFSA Journal*, 17(11), 5908.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2019b). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pyriproxyfen. *EFSA Journal*, 17(7), 5732.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2019c). The 2017 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 17(6), 5743.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2020). The 2018 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 18(4), 6057.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2021a). Pesticides. Erişim tarihi: 26.11.2021. <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/pesticides>.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2021b). The 2019 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 19(4), 6491.
- Fernández, M., Pico, Y., Manes, J. (2001). Pesticide residues in oranges from Valencia (Spain). *Food Additives and Contaminants*, 18(7), 615-624.
- Food and Agriculture Organization (FAO). (2014). The international code of conduct on pesticide management. Erişim tarihi: 25.10.2021. https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/CODE_2014S_ep_ENG.pdf.
- Food And Agriculture Organization Statistics (FAOSTAT). (2021). FAO Statistical Databases and Datasets. Erişim tarihi: 10.09.2021. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>.
- Golge, O., Koluman, A., Kabak, B. (2018). Validation of a modified QuEChERS method for the determination of 167 pesticides in milk and milk products by LC-MS/MS. *Food Analytical Methods*, 11(4), 1122-1148.
- Gormez, E., Golge, O., Kabak, B. (2021). Quantification of fosetyl-aluminium/phosphonic acid and other highly polar residues in pomegranates using quick polar pesticides method involving liquid chromatography-tandem mass spectrometry measurement. *Journal of Chromatography A*, 1642, 462038.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. (1997). Pestisitler. *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, 52, 1-169.
- Ismail, M., Zhang, J. (2004). Post-harvest citrus diseases and their control. *Outlooks on Pest Management*, 15(1), 29-35.
- Janati, S.S.F., Beheshti, H.R., Feizy, J., Fahim, N. K. (2012). Chemical composition of lemon (*Citrus limon*) and peels its considerations as animal food. *Gıda*, 37(5), 267-271.

- Kaya, T., Tuna, A. L. (2019). İzmir ilindeki üç halk pazarından alınan meyve ve sebze örneklerindeki pestisit kalıntı miktarının araştırılması. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6(1), 32-38.
- Klimek-Szczykutowicz, M., Szopa, A., Ekiert, H. (2020). *Citrus limon* (lemon) phenomenon-a review of the chemistry, pharmacological properties, applications in the modern pharmaceutical, food, and cosmetics industries, and biotechnological studies. *Plants*, 9, 119.
- Lehotay, S.J., Maštovská, K., Lightfield, A.R. (2005). Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *Journal of AOAC International*, 88(2), 615-629.
- Leong, W.H., Teh, S.Y., Hossain, M.M., Nadarajaw, T., Zabidi-Hussin, Z., Chin, S.Y., Lim, S.H.E. (2020). Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: the importance of reinforcement of good agricultural practices (GAPs). *Journal of Environmental Management*, 260, 109987.
- Li, Z., Zhang, Y., Zhao, Q., Wang, C., Cui, Y., Li, J., Jiao, B. (2020). Occurrence, temporal variation, quality and safety assessment of pesticide residues on citrus fruits in China. *Chemosphere*, 258, 127381.
- Mahmood, I., Imadi, S. R., Shazadi, K., Gul, A., Hakeem, K.R. (2016). Effects of pesticides on environment. In *Plant, Soil and Microbes*, Hakeem, K., Akhtar, M., Abdullah, S. (Eds.), pp. 253-269, Springer, Cham., Switzerland.
- Ortelli, D., Edder, P., Corvi, C. (2005). Pesticide residues survey in citrus fruits. *Food Additives and Contaminants*, 22(5), 423-428.
- Palou, L. (2009). Control of citrus postharvest diseases by physical means. *Tree and Forestry Science and Biotechnology*, 3, 127-142.
- Payá, P., Anastassiades, M., Mack, D., Sigalova, I., Tasdelen, B., Oliva, J., Barba, A. (2007). Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(6), 1697-1714.
- Petersen, A., Jensen, B.H., Andersen, J.H., Poulsen, M.E., Christensen, T., Nielsen, E. (2013). *Pesticide residues: results from the period 2004-2011*. National Food Institute, Technical University of Denmark.
- Poulsen, M.E., Andersen, J.H. (2003). Results from the monitoring of pesticide residues in fruit and vegetables on the Danish market, 2000-01. *Food Additives and Contaminants*, 20(8), 742-757.
- Poulsen, M.E., Andersen, J.H., Petersen, A., Jensen, B.H. (2017). Results from the Danish monitoring programme for pesticide residues from the period 2004-2011. *Food Control*, 74, 25-33.
- Rani, L., Thapa, K., Kanojia, N., Sharma, N., Singh, S., Grewal, A.S., Kaushal, J. (2021). An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *Journal of Cleaner Production*, 283, 124657.
- Rapid Alert System for Food and Feed Safety (RASFF), (2021). Erişim tarihi: 12.01.2022 <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/search>.

- Salvo, A., Bruno, M., La Torre, G.L., Vadalà, R., Mottese, A.F., Saija, E., Dugo, G. (2016). Interdonato lemon from Nizza di Sicilia (Italy): chemical composition of hexane extract of lemon peel and histochemical investigation. *Natural Product Research*, 30(13), 1517-1525.
- Söderqvist, T., Bergman, L., Johansson, P.O. (2019). An economic approach. In *Pesticide Risk in Groundwater*, Vighi, M., Funari, E. (Eds.), pp. 241-258, CRC Press, London, UK.
- Suárez-Jacobo, A., Alcantar-Rosales, V.M., Alonso-Segura, D., Heras-Ramírez, M., Elizarragaz-De La Rosa, D., Lugo-Melchor, O., Gaspar-Ramirez, O. (2017). Pesticide residues in orange fruit from citrus orchards in Nuevo Leon State, Mexico. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 10(3), 192-199.
- Syafrudin, M., Kristanti, R. A., Yuniarto, A., Hadibarata, T., Rhee, J., Al-Onazi, W. A., Al-Mohaimed, A. M. (2021). Pesticides in drinking water-a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(2), 468.
- Tağa, Ö., Dağlıoğlu, F. (2007). Determination of pesticide residue levels in citrus fruits of İzmir region. In *5th International Congress on Food Technology*, Greece.
- Temur, C., Tiryaki, O., Uzun, O., Basaran, M. (2012). Adaptation and validation of QuEChERS method for the analysis of trifluralin in wind-eroded soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47(9), 842-850.
- Topal, M., Topal, E.İ.A., Aslan, S. (2011). Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu (II) giderimi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 27(3), 265-270.
- Türk Gıda Kodeksi (TGK). (2021). TGK Pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği. Resmi Gazete, 27 Eylül 2021, sayı 31611, Ankara, T.C. Cumhurbaşkanlığı İdari İşler Başkanlığı Hukuk ve Mevzuat Genel Müdürlüğü.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). (2021a). Bitkisel Üretim İstatistikleri: Meyve ürünleri içecek ve baharat bitkileri üretim miktarları. Erişim tarihi: 14.10.2021. <https://www.tuik.gov.tr>.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). (2021b). Bitkisel Üretim İstatistikleri: Tarımsal ilaç kullanımı Erişim tarihi: 20.11.2021. <https://www.tuik.gov.tr>.
- Uçan, F., Akyıldız, A., Ağçam, E., Polat, S. (2014). Limon ekşisi üretimi üzerine bir araştırma. *Gıda*, 39(5), 283-290.
- Ulusal Turunçgil Konseyi (UTK). (2021). Limon bilgi kartları. Erişim tarihi: 11.11.2021. <http://utk.org.tr/index.php/bilgi-bankasi/turunçgil-uretimi/turunçgil-hakkında/162-limon-bilgi-kartları>.
- U.S. Department of Agriculture (USDA). (2020). FoodData Central, Lemon, raw. Erişim tarihi: 25.09.2021. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/1102594/nutrients>.
- World Health Organization (WHO). (2015). WHO Specifications and Evaluations for Public Health Pesticides: Alpha-Cypermethrin, Geneva.

World Health Organization (WHO). (2020). WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification, 2019 edition, Geneva.



